

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
TEKSTILNO TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

UTJECAJ PREDOBRADE PLAZMOM NA POSTOJANOST DIGITALNOG  
PIGMENTNOG OTISKA CELULOZNIH PLETIVA

Nikolina Drakula

Zagreb, rujna 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

TEKSTILNO TEHNOLOŠKI FAKULTET

Zavod za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila

DIPLOMSKI RAD

UTJECAJ PREDOBRADE PLAZMOM NA POSTOJANOST DIGITALNOG  
PIGMENTNOG OTISKA CELULOZNIH PLETIVA

Izv. prof. dr.sc. Sanja Ercegović Ražić

Nikolina Drakula: 10424/TTI-TKME

Zagreb, rujna 2019.

## DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Kandidat: Nikolina Drakula

Naslov rada: Utjecaj predobrade plazmom na postojanost digitalnog pigmentnog otiska celuloznih pletiva

Institucija u kojoj je rad izrađen : Tekstilno tehnološki fakultet, Zavod za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila

Naziv studija: Tekstilna tehnologija i inženjerstvo, smjer: Tekstilna kemija, materijali i ekologija

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Sanja Ercegović Ražić

Neposredni voditelj: Jelena Peran, mag.ing.techn.text.

Broj stranica: 65

Broj slika: 26

Broj tablica: 13

Broj literaturnih izvora: 40

Jezik teksta: hrvatski

Povjerenstvo za ocjenu i obranu diplomskog rada:

1. Izv. prof. dr. sc. Martinia Ira Glogar, predsjednica povjerenstva
2. Izv. prof. dr. sc. Sanja Ercegović Ražić, članica
3. Prof. dr. sc. Zenun Skenderi, član
4. Doc. dr. sc. Ružica Brunšek, zamjenica člana

Datum obrane diplomskog rada: 30. 09. 2019. godine

Rad je pohranjen u knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta u Zagrebu, Prilaz Baruna Filipovića 28a, u tiskanom i digitalnom zapisu.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Sanje Ercegović Ražić. Dio ispitivanja vezan uz analizu spektralnih karakteristika i promjena boje proveden je Zavodu za tekstilnu kemiju i ekologiju Sveučilišta u Zagrebu Tekstilno-tehnološkog fakulteta u suradnji s izv. prof. dr. sc. Martinom Irom Glogar, izv. prof. dr. sc. Anom Sutlović, dok je morfološka analiza vlakana provedena u suradnji s asistenticom Zoranom Kovačević, dipl. inž.

## Zahvala

*Zahvaljujem svojoj mentorici izv.prof. dr. sc. Sanji Ercegović Ražić na iskazanom povjerenju, vodstvu i iznimnom trudu, te na svom prenesenom znanju i iskustvu koje mi je puno pomoglo prilikom izrade ovog rada. Iskreno se zahvaljujem za svu podršku i sve savjete tijekom cijelog moga studijarnja. Tek pri kraju studija, shvatiš koliko je bilo važno uza sebe imati osobu kojoj možeš doći kada je najteže i kada misliš da nećeš uspjeti. Hvala vam za sve trenutke, za svaki osmijeh. Nadam se da ću vam se jednog dana moći odužiti.*

*Posebno zahvaljujem asistentici Jeleni Peran, mag.ing.tech.text. na povjerenju, nesebičnim savjetima i pomoći u izradi rada. Iskreno se zahvaljujem za svu motivaciju tijekom izrade ovog rada ali i za sve preneseno znanje, kojeg je bilo puno.*

*Posebno zahvaljujem izv. prof. dr. sc. Martinii Iri Glogar na stručnoj pomoći i suradnji na ključnim mjestima ovog rada.*

*Iskreno zahvaljujem Zorani Kovačević, dipl. inž. na realizaciji mikroskopskih snimaka s FE-SEM mikroskopom.*

*Zahvaljujem se i prof. dr. sc. Zenunu Skenderiju, voditelju projekta u okviru kojega je realiziran ovaj rad.*

*Hvala Nikoli na bezuvjetnoj podršci, razumijevanju i ljubavi.*

*I na kraju, ali ne manje bitno, hvala mojim roditeljima i sestri na podršci tokom cijelog studija, šta nikada nisu prestali vjerovati u mene.*



Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom (IP-2016-06-5278).

## SAŽETAK

U radu je ispitivan utjecaj obrade niskotlačnom plazmom na uzorcima kulirnog pletiva od pamučnih, viskoznih, liocelnih, modalnih i mikromodalnih vlakana u svrhu poboljšanja kvalitete digitalnog ink jet otiska. Primjenom plazme na materijalima mijenjaju se fizikalna i kemijska svojstva supstrata te dolazi do promjena koje se očituju promjenom morfologije površine. U radu je provedena aktivacija površine obradom niskotlačne plazme na uzorcima pletiva s ciljem poboljšanja funkcionalnih svojstava površine. Uzorci su obrađivani kisikovom i argonovom plazmom, te su nakon obrade plazmom podvrgnuti digitalnom ink jet pigmentnom tisku. Nakon digitalnog otiska ispitivana je postojanost tiska na pranje i habanje. Učinkovitost predobrade plazmom na postojanost digitalnog pigmentnog ink jet otiska karakterizirana je analizom površine vlakana FE-SEM mikroskopom, a kvaliteta i dubina tiska spektroskopskom analizom koordinata boje prema CIEL\*a\*b\* sustavu, K/S vrijednošću i ukupnom promjenom boje (dE). Postojanost otiska analizirana je i nakon procesa pranja objektivnom karakterizacijom spektralnih karakteristika boje, a nakon postupka habanja promjenom mase i vizualnim izgledom površine uzoraka pletiva. Rezultati pokazuju da predobrade plazmom mijenjaju površinu vlakana, posebno pamučnih koja su prije obrade hidrofobna, te nakon procesa predobrade postaju hidrofilna i dostupnija za vezanje pigmentnog tiska. Analizom površine elektronskim mikroskopom vidljiv je značajan utjecaj plazme na raspodjelu, prekrivenost i vezanje pigmentne paste i poliakrilatnog veziva na razini površine vlakana s izraženim pigmentima tiskarske paste po površini. Takav učinak naročito je vidljiv nakon predobrade argonovom plazmom; tisak je postojan i ugrađen je u dubljim dijelovima površine vlakana nastalih usljed fizikalnog djelovanja argona u plazmi. Analizom postojanosti otiska nakon procesa pranja i habanja ukazuju na pozitivan utjecaj plazme, jer su K/S vrijednosti više i izražena je ukupna promjena obojenja (dE) koja je pokazatelj promjene tona i zasićenosti boje. Postojanost boje se nakon pranja kod pamučnih uzoraka ne smanjuje, za razliku od umjetnih celuloznih vlakana kod kojih se bilježi lagano smanjenje dubine obojenja. Nakon predobrade kisikovom plazmom kod pamuka dubina obojenja i postojanosti digitalnog otiska, znatno je bolja u odnosu na neobrađeni uzorak, i uzorak predobrađen argonovom plazmom. Usporedbom uzoraka prije i nakon pranja (neobrađene i predobrađene plazmama), svi uzorci nakon pranja imaju veću dubinu obojenja i zadržavaju postojanosti. Kod uzoraka pletiva iz umjetnih celuloznih vlakana postojanost boje i dubina obojenja nakon predobrada plazmom se uglavnom smanjuje. Otpornost otiska na habanje je dobra, te se bilježi lagano smanjuje mase povećanjem broja ciklusa habanja.

**Ključne riječi:** niskotlačna plazma, digitalni ink jet otisak, celulozna pletiva, postojanost otiska nakon habanja i pranja

## ABSTRACT

This paper researches the impact of low-pressure plasma (LTP) processing on possible improvement of digital ink jet printing on seven knitted samples made from cotton, viscose, lyocell, modal, and micromodal fibers. The application of plasma to materials alters the physical and chemical properties of the substrate and changes occur that manifest themselves in a change in surface morphology. In this paper, the activation of surfaces of knitted samples using low pressure plasma was conducted in order to achieve functionalization of the surface. Samples were treated with oxygen and argon plasma and subjected to digital inkjet printing after the plasma treatments. After digital ink jet printing, the stability of the print to wash and abrasion processes was examined. The effect of low-pressure plasma processing on the stability of digital inkjet printing was characterized using FE-SEM microscopy for surface morphological analysis and by spectroscopic analysis where remission, spectral parameters according to CIEL\*a\*b\* system and color depth (K/S) of all test samples was measured. The stability of the print was analyzed before and after the washing process by the objective characterization of the spectral characteristics of the color, and after the abrasion process by changing the mass and visual appearance of the surface of the knitting patterns. The results show that plasma pretreatments change the surface of fibers, especially cotton, which are hydrophobic prior to treatment and, after the pretreatment process, become hydrophilic and more accessible for pigment bonding. Analyzing the surface with an electron microscope reveals a significant effect of plasma on the distribution, coverage and binding of pigment paste and polyacrylate binder at the fiber surface level with the expressed pigments of the printing paste at surface. Such an effect is particularly evident after pretreatment with argon plasma; the print is stable and is embedded in the deeper portions of the fiber surface as result of the physical action of argon in the plasma. Analyzing the stability of the print after the wash and abrasion process indicates a positive effect of the plasma, since the K / S values are higher and the total change in color (dE) is expressed, which is an indicator of the change in tone and color saturation. The color stability does not decrease after washing with cotton specimens, unlike artificial cellulose fibers, which show a slight decrease in the color depth. After the oxygen plasma pretreatment of cotton, the color depth and stability of the digital imprint are significantly better than the untreated sample, and the sample pretreated with argon plasma. By comparing pre- and post-wash samples (untreated and plasma-treated), all post-wash samples have a greater depth of color and retain their stability. For artificial cellulose knitting patterns, color stability and color depth after plasma pretreatment is generally reduced. The abrasion resistance of the print is good, and it is noted to slightly reduce masses by increasing the number of abrasion cycles.

**Keywords:** low-pressure plasma, digital ink jet print, cellulose knitwear, stability of digital printing after abrasion and washing tests

## Sadržaj

I. TEORIJSKI DIO.....	1
1. Uvod.....	1
2. Plazma .....	2
2.1. Podjela plazmi .....	3
2.2. Fizikalno kemijski utjecaj plazme na površinu tekstilnog materijala.....	4
2.3. Parametri obrade plazmom.....	5
2.3.1. Vrsta radnog plina.....	6
2.3.2. Utjecaj tlaka u procesu.....	6
2.3.3. Vrijeme obrade plazmom.....	6
2.3.4. Specifičnosti tekstilnih materijala na učinkovitost plazme.....	6
3. Digitalni tisak .....	7
3.1. Tisak kroz povijest.....	7
3.2. Razvoj Ink jet tiska .....	9
3.2.1. Kontinuirani ink jet .....	11
3.2.2. Diskontinuirani ink-jet .....	12
3.3. Bojila za ink jet tisak .....	14
4. Učinak predobrade plazme na poboljšanje digitalnog otiska.....	15
II. EKSPERIMENTALNI DIO .....	18
5. Materijali i metode ispitivanja.....	18
5.1. Zadatak i plan rada .....	18
5.2. Karakterizacija uzoraka .....	20
5.3. Netermalna niskotlačna plazma.....	22
5.4. Aktivacija površine kisikovom i argonovom plazmom.....	23
5.5. Postupak digitalnog pigmentnog ink jet otiska.....	23
5.6. Postupak pranja uzoraka pletiva .....	26
5.7. Analiza mikromorfologije površine pletiva primjenom FE-SEM mikroskopije.....	27



5.8. Hidrofilnost uzoraka - test kapi .....	27
5.9. Ispitivanje otpornosti uzoraka na habanje .....	28
5.10. Analiza obojenja uzoraka primjenom remisijskog spektrofotomera .....	28
6. Rezultati i rasprava.....	30
6.1. Rezultati analize mikromorfologije površine pletiva primjenom FE-SEM mikroskopa.....	30
6.2. Hidrofilna svojstva - rezultati testa kapi.....	36
6.3 Rezultati ispitivanja svojstva uzoraka na habanje .....	37
6.4. Rezultati objektivne evaluacije kvalitete boje tiskane površine i postojanosti boje na pletivu primjenom remisijskog spektrofotometra.....	39
6.5. Rezultati objektivne evaluacije kvalitete i postojanosti boje otisnute na pletivu .....	42
6.6. Iskazivanje ukupne razlike u boji (dE) prema CIE 76 i CMC sustavima.....	49
7. Zaključci.....	56
8. LITERATURA.....	58
PRILOZI.....	61

## **I. TEORIJSKI DIO**

### **1. Uvod**

Primjena plazme kao ekološki i ekonomski prihvatljiv medij za modifikaciju površine kojom se postižu nova funkcionalna svojstva tekstilnog materijala postaje izuzetno prihvatljiva metoda površinske obrade materijala u odnosu na razne konvencionalne postupke obrade koji uključuju razne kemijske, mehaničke i termičke procese s vrlo visokim stupnjem onečišćenja okoliša. Prednosti plazme su prije svega primjenjivost na sve vrste materijala te mogućnost postizanja funkcionalnih svojstava bez utjecaja na narušavanje osnovnih svojstava tekstilnog materijala i s vrlo niskim utjecajem na okoliš. Djelovanjem plazme na površinu tekstilnog materijala, povećava se hidrofilnost, poboljšavaju se bojadisarska svojstva i tisak, dimenzijska svojstva i dr. Pored plazme, ink jet način otiskivanja površine je relativno mlada tehnika tiska koja se eksponencijalno razvija. Uspjeh otiskivanja se očituje u kvaliteti pisača koji tiska površinu s visokom rezolucijom. Ink jet je danas tehnika otiskivanja koja ima mogućnosti ispisa na sve vrste podloge, tako i na različite tekstilne materijale različitih struktura i oblika. Nedostaci ink-jet tiska su loša kvaliteta otiska (razlijevanje rubova), presavijanje (deformacija) tiskovne podloge te loša postojanost otiska zbog vlage iz okoline. Za svaki tip podloge primjenjuje se određeni tip bojila zbog njihove različite postojanost na vlagu, koji je i ovisan o sastavu i o vrsti nosioca obojenja.

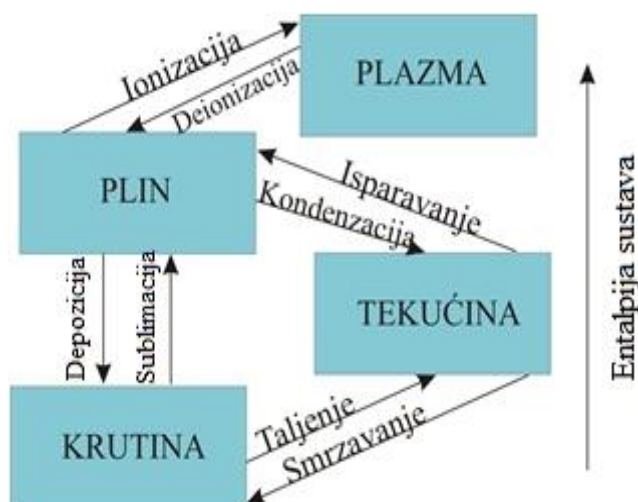
U ovom je radu istraživao utjecaj predobrade niskotlačne plazme na uzorcima kulirnih pletiva od prirodnih (pamuka), umjetnih liocelnih celuloznih vlakana i regeneriranih celuloznih viskoznih, modalnih i mikromodalnih vlakana, u svrhu poboljšanja otiska digitalnog ink jet tiska. Ispitivane su promjene svojstava celuloznih pletiva nakon predobrade uzoraka kisikovom i argonovom plazmom, te utjecaj predobrade plazme površine pletiva koji utječe na postojanost i kvalitetu otiska digitalnog pigmentnog ink jet otiska nakon postupaka pranja i habanja.

Analiza morfološke strukture pletiva provedena je primjenom FE-SEM mikroskopa, te je spektroskopskom analizom izmjerena remisija, izračunate su spektralne karakteristike prema CIEL\*a\*b\* sustavu kao i dubina obojenja (K/S) svih uzoraka.

## 2. Plazma

Plazma je ionizirani ili djelomično ionizirani plin koji se sastoji od nabijenih čestica (elektrona, iona), radikala, fotona i neutralnih čestica (atoma, molekula). *Langmuir* 1926 godine prvi puta upotrebljava izraz plazma (grč. *plásma* - *samooblikovanje materijala*) kako bi opisao pojavu električnog pražnjenja. Danas, plazma je definirana kao četvrto agregatno stanje [1,2,3]. Ona je kvazi neutralna što znači da je koncentracija pozitivno nabijenih iona i negativno nabijenih čestica jednaka [4].

Prijelazi iz krutog u tekuće stanje, a potom i u plinovito stanje (shematski prikaz na slici 1) uzrokovani su povećanjem temperature i povećanjem intenzivnijeg gibanja atoma tako da u jednom trenutku napušta svoje mjesto određeno potencijalnom energijom. Tada dolazi do prijelaza u tekuće stanje. Dodatnim povećanjem temperature, kinetička energija molekula postaje veća od potencijalne energije atoma što uzrokuje ubrzano gibanje, međusobno sudaranje i prijelaz u plinovito stanje. Daljnjim povećanjem temperature dolazi do ionizacije, odnosno jakih i intenzivnih sudara atoma gdje dolazi do oslobađanja elektrona pri čemu nastaju negativno nabijeni elektroni i pozitivno nabijeni ioni. Takve nabijene čestice stvaraju svoja električna i magnetska polja čime se dobiva energija za dobivanje plazme [1,2].



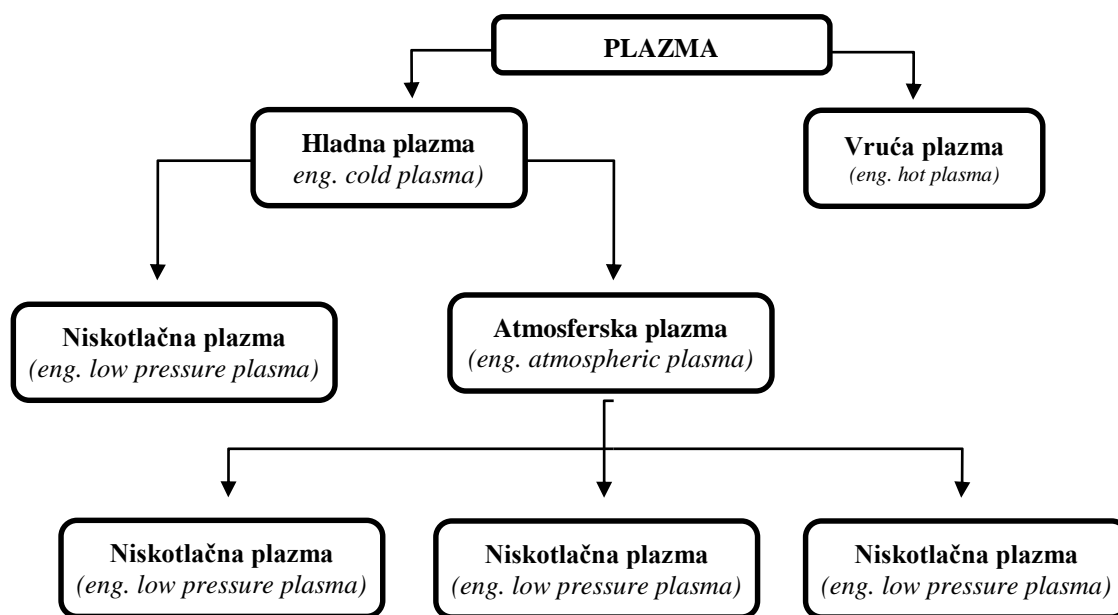
Slika 1. Shematski prikaz promjene agregatnih stanja [3]

Obradom plazme moguće je modificirati različita kemijska i fizička svojstva materijala. Plazmom se mogu modificirati materijali koji su kemijski inertni i termički stabilni, ali takve obrade su ograničene samo na površinske slojeve materijala, što znači da im unutrašnjost ostaje nepromijenjena. Još jedna od prednosti je što se proces obrade s plazmom odvija u suhom i zatvorenom sustavu, bez upotrebe štetnih kemikalija, s smanjenom potrošnjom energije uz vrlo nizak ekološki utjecaj [3,4]

## 2.1. Podjela plazmi

Plazme se mogu klasificirati prema više kriterija: temperaturi, energiji i gustoći nabijenih čestica, tlaku plina pri kojem nastaje plazma te obliku supstrata. Osnovna klasifikacija vrste plazmi je prema temperaturi pri kojoj se provode obrade, prikazano na slici 2. Prema tom kriteriju umjetno stvorenu plazmu općenito dijelom na tzv hladnu plazmu (*engl. cold plasma*) i vruću plazmu (*eng. hot plasma*). Prema tlaku pri kojem nastaje dijeli se na niskotlačnu i atmosfersku plazmu. Vruća plazma je primjer ravnotežne plazme gdje je temperatura elektrona i težinskih čestica jednaka i visoka. Takve plazme se koriste u postupcima zavarivanja i toplinskog raspršivanja, analizi tragova elemenata i sl. Hladna ili nisko temperaturna plazma je primjer neravnotežne plazme, njeni elektroni imaju višu temperaturu od temperature težih ionskih čestica te je zbog toga prikladna za obradu termički osjetljivih materijala gdje spadaju gotovo svi tekstilni materijali [1,5].

Uzimajući u obzir tlak neutralnog plina u kojem se kreću ionizirane čestice u odnosu na atmosferski tlak plazme se dijele i na niskotlačne, atmosferske, subatmosferske i visokotlačne plazme [1,3].



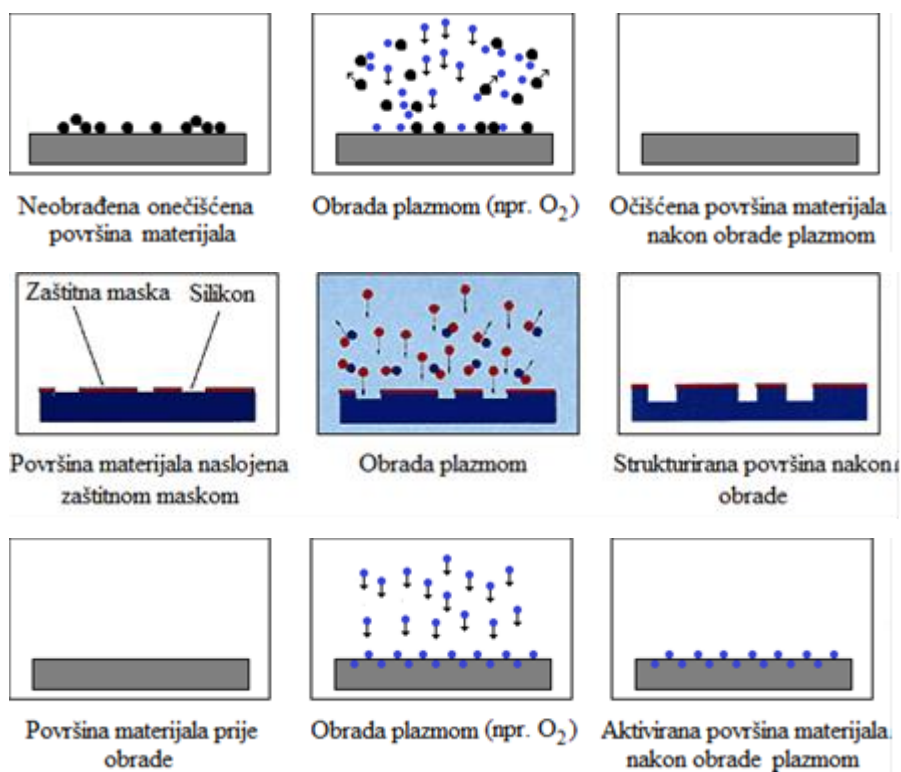
Slika 2. Temeljna klasifikacija plazmi [6]

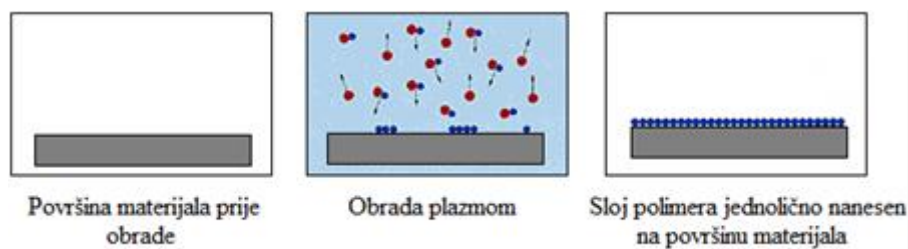
## 2.2. Fizikalno kemijski utjecaj plazme na površinu tekstilnog materijala

Plazma može utjecati kemijski i fizikalno na površinu supstrata, a do koje reakcije će doći ovisi o parametrima plazme, odnosno o prirodi plina i njegovim karakteristikama, kao i vrsti materijala koji se obrađuje. Poznato je da plazma djeluje isključivo u površinskom sloju, odnosno na tanki vanjski sloj supstrata stoga se u reakcijama između plazme i supstrata očekuju fizikalno-kemijske transformacije koje će biti vezane uz promjene u površinskom sloju, a koje utječu na promjene fizikalnih, kemijskih i mehaničkih svojstava materijala.

Mehanizam djelovanja plazme prati se kroz nekoliko procesa koji se zbivaju u interakciji sa površinom materijala, pri čemu se razlikuju postupci (sl.3.) :

- čišćenja površine (engl. surface cleaning)
- nagrizanje površine (engl. surface etching)
- aktivacija i modifikacija površine (engl. activation, plasma modification)
- ablacija površine (engl. surface ablation),
- nanošenje kemijskog sredstva (*engl. deposition process*)
- polimerizacija monomera (engl. plasma polymerisation)





**Slika 3.** Shematski prikaz postupaka u plazmi [5]

Plazma obrada se ponajprije koristi kao predobrada, odnosno za površinsku obradu materijala jer se njenim djelovanjem modificira samo površina tekstilnog materijala, dok unutrašnjost i osnovna svojstva materijala ostaju gotovo netaknuta. Ovakvim načinom moguća je ciljana modifikacija svojstava tekstilnih materijala, pri čemu se u daljnjim procesima postižu bolja svojstva kao npr. bolja sposobnost kvašenja, bolje iscrpljenje bojila u postupku bojadisanja ili poboljšana adhezijska svojstva za tisak. Pored toga plazma površinski čisti materijal bez uporabe štetnih kemikalija (prikazano na sl. 3.) i bez posljedica na osnovna svojstva (u prvom redu na mehanička svojstva) obrađenih materijala [6,7].

### 2.3. Parametri obrade plazmom

Osnovni parametri plazme su: vrsta radnog plina, protok plina, vrijeme obrade, snaga i radna frekvencija uređaja, tlak i usisna snaga pumpe te geometrijske karakteristike vakuum komore, elektroda i nosača [2]. Ovi parametri obrade plazmom uz specifičnost tekstilnih supstrata zaslužni su za različite stupnjeve obrade površine materijala, kao i mogućnost dobivanja različitih svojstava materijala.

U tablici 1. navedene su radne frekvencije reaktora plazme sustava te njihovi učinci na površinu materijala.

Tablica 1. Radne frekvencije reaktora plazme sustava i postignuti učinci [6]

Radna frekvencija	Područje radne frekvencije	Učinak
10 - 50 kHz	pražnjenje koronom	aktivacija i modifikacija površine
od 50 - 450 kHz	područje niske frekvencije (eng. low frequency-LF)	aktivacija površine, slabiji stupanj naslojavanja u procesu polimerizacije
13,56 ili 27,12 MHz	područje radiovalova (eng. radiofrequency-RF)	aktivacija površine, visoki stupanj naslojavanja u procesu polimerizacije
915 MHz ili 2,45 GHz	područje mikrovalova (eng. microwave plasma-MW)	mikronagrizanje površine, polimerizacija

### **2.3.1. Vrsta radnog plina**

Jedan od najvažnijih parametara je vrsta radnog plina i njegova kemijska svojstva. Radni plinovi koji se primjenjuju za generiranje plazme su [9]:

- kemijski inertni plinovi (helij, argon)
- reaktivni plinovi bez sposobnosti polimerizacije (zrak, amonijak, dušik, kisik),
- reaktivni plinovi sa sposobnošću polimerizacije (tetrafluoretilen, heksametildisiloksan).

Vrsta radnog plina direktno utječe na modifikaciju površine tekstilnog supstrata tako da uvodi nove funkcionalne skupine na površinu te direktno utječe na svojstva poput hidrofilnosti, adhezijska svojstva, bojadisarska i druga svojstva. Svaki primijenjeni plin može implementirati odgovarajuće funkcionalne skupine karakteristične za primijenjen plin. Primjenom kemijski inertnih plinova nastaju čestice visoke energije koje kidaju kovalentne veze na površini supstrata te uklanjaju vanjski površinski sloj (čiste površinu) [8,11].

### **2.3.2. Utjecaj tlaka u procesu**

Drugi važan faktor u procesu obrade plazmom je gustoća plina. Gustoća plina je proporcionalna tlaku plinu [2]. Stvaranjem plazme stvaraju se kemijski aktivne čestice koje mogu reagirati s površinom materijala ili međusobno. U području višeg tlaka, gustoća plina je veća te čestice reagiraju same sa sobom, dok u području nižeg tlaka prevladavaju reakcije s tekstilnim materijalom [11]. Tijekom obrade plazmom važno je optimizirati tlak zbog premale koncentracije aktivnih čestica po jedinici volumena da bi obrada bila učinkovita.

### **2.3.3. Vrijeme obrade plazmom**

Vrijeme obrade je povezano s radnim tlakom. Istraživanja su pokazala da se pri obradi s niskotlačnom plazmom ( $p = \text{konst.}$ ) postiže određeno prodiranje plazme i u unutrašnje slojeve tekstilnog materijala, dok pri obradi atmosferskom plazmom dolazi samo do promjene površinskog sloja bez obzira na vrijeme obrade. Općenito, kod dužeg vremena obrade aktivne čestice plazme prodiru sve dublje u strukturu materijala mijenjajući njegova svojstva [9,10].

### **2.3.4. Specifičnosti tekstilnih materijala na učinkovitost plazme**

Specifičnim tekstilnim svojstvima koja utječu na interakciju plazme i tekstilne površine su kemijski sastav, prisutnost nečistoća na površini materijala, velika specifična površina, poroznost strukture materijala, afinitet prema vlazi i dr. [1,5,11]. Oni također direktno utječu na učinkovitost djelovanja plazme, ali i na jednoličnost obrade.

Tekstilni materijali mogu biti prirodnog ili umjetnog porijekla. Materijali iz umjetnih vlakana imaju točno definiran i ponovljiv kemijski sastav dok je sastav prirodnih vlakana složen i ovisi o mnogim faktorima kao uvjeti uzgoja, klimatski i geografski uvjeti i sl. Zato prirodna vlakana imaju više nehomogeni kemijski sastav koji direktno utječe na postizanje jednoličnosti učinka obrade plazmom. Obrada plazmom se koristi isključivo za površinsku modifikaciju, zbog čega aktivne čestice plazme teško prodiru u strukturu vlakna. Tekstilni materijali su sastavljeni od isprepletenih vlakana koja utječu na neravnomjernost površine iz čega proizlazi velika specifična površina. Stoga je ukupna površina tekstilnog materijala koju je potrebno obraditi veća u usporedbi s drugim materijalima ravne površine [3,5].

Svaki plazma sustav međusobno se razlikuje po osnovnim parametrima procesa stoga je bitno za svaki uređaj prethodno optimizirati parametre procesa [9,11,12]. Odabirom pogodnog plina i kontrolom parametara obrade plazmom može se postići široki spektar funkcionalnih svojstava poput povećane hidrofilnosti, adhezijskih svojstava, bojadisarskih svojstava i dr.

### **3. Digitalni tisak**

Tehnologija tiska na tekstilne materijale u posljednjih nekoliko godina značajno su se izmijenili. Zbog novih zahtjeva na tržištu, sama tekstilna industrija treba razvijati nova rješenja, usmjerena na skraćivanje vremena izrade proizvoda, uz istodobno povećanje stupnja kvalitete i smanjenja onečišćenja okoliša. Zbog svoje učinkovitosti, digitalne tehnologije tiska sve se više upotrebljavaju u tekstilnoj i modnoj industriji.

#### **3.1. Tisak kroz povijest**

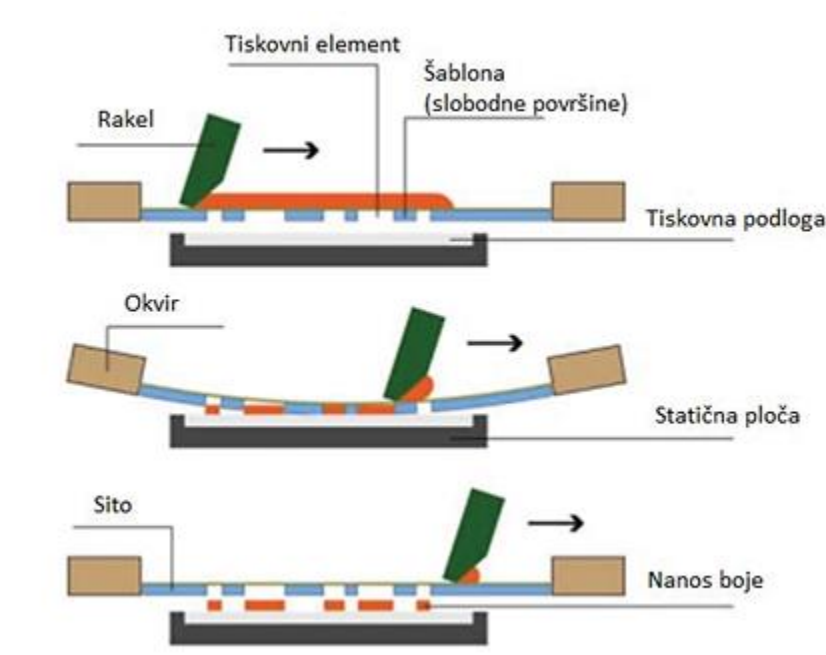
Sam početak bojanja tekstila razvio se u Egiptu oko 5000 godina prije Krista. Otisnuti uzorci tekstila pronađeni su i u Grčkoj u 4. stoljeću, te u Indiji u 5. st. U Europi su počeci otiskivanja na tekstilu vezani uz Englesku i Francusku, a smatra se da su je donijeli u 12. stoljeću trgovci iz islamskih zemalja. Najviše se tiskalo za ukrasne svrhe, kao što su zavjese, i slične materijale za koje nije bilo potrebno pranje. Tijekom druge polovice 17. stoljeća Francuska je od svoje kolonije na istočnoj obali Indije donijela plave i bijele ispise. Uz njih su stajale i pojednosti o produktima njihove još nerazvijene industrije i o tkanini koja se mogla prati [16].

U Aziji je bio snažan razvoj tekstilne industrije. Tako se u Japanu razvila *woodblock* tehnika tiska slike ili teksta. Ova tehnika se koristila kasnije i u cijeloj istočnoj Aziji, a pretpostavka je da joj je originalno podrijetlo iz Kine. Sama tehnika temelji se na iscrtavanju te kasnijem rezbarenju drveta, na koje se zatim nanosilo određeno bojilo i otiskivalo se na tkaninu [17].



Značajniji iskorak u tehničkom smislu bio je početkom 18. stoljeća kada su bakrena ploča i cilindar tisak ušli u upotrebu te se pomoću ploča i valjka uzorak prenosio na tekstil. *Thomas Bell* je 1783.g. patentirao valjak koji je mogao ispisivati 6 boja u jednom prolazu, a zbog nepotpunog razvoja stroj nije bio spreman za komercijalu upotrebu. Godine 1785.g. *Adam Parkinson* uspio je usavršiti spomenuti stroj. Proces je bio veoma popularan u ono vrijeme zbog velike brzine u odnosu na tzv. blok tisak [16,17].

Jedna od važnijih modernih klasičnih tehnika tiska na tekstilu je tehnika propusnog tiska ili sitotiska. Sitotisak je jedna od najraširenijih tiskarskih tehnika koja se uspješno koristi u različitim granama kao što su tekstilna industrija, elektronička, autoindustrija i sl. Jedna od glavnih karakteristika sitotiska je mogućnost tiska na različite oblike i vrste tiskovnih podloga kao što su npr. tekstil, staklo, plastika, koža, karton, papir, keramika, guma, drvo i sl. Kod tehnike sitotiska tiskovna forma - mrežica je napeta preko drvenog ili metalnog okvira. Tiskovne elemente predstavljaju otvorene očice mrežice dok su slobodne površine zatvorene. Boja se nanosi preko cijelog sita te se gumenim nožem - rakelom protiskuje kroz tiskovne površine. Mrežica sita može biti izrađena od sintetskih niti, svile ili metala. Prednost sitotiska su elastičnost, tj. moguće je otiskivati na neravne, hrapave i oble površine, te relativna jednostavnost upotrebe. Jedan od glavnih nedostataka tehnike sitotiska je velika potrošnja boje zbog velikih nanosa boje (sl.4.).



**Slika 4.** Prikaz obojenja tiskovne forme u sitotisku [15]

### **3.2. Razvoj Ink jet tiska**

Daljnijim razvojem novih tehnologija i novim zahtjevima tržišta počinju se u drugoj polovici prošloga stoljeća u području tiska na tekstilu upotrebljavati različiti digitalni pisači - prije svega ink jet tehnika digitalnog tiska. Uređaj za otiskivanje ne nalazi se u direktnom kontaktu s podlogom, što omogućuje uspješan tisak i na neravnim površinama. Najjednostavnije za opisati, to je metoda raspršivanja kapljica prema tiskovnim površinama.

Naziv riječi dolazi od engleske riječi ink (tinta ili bojilo) i jet (mlaz) - odnosno „mlaz tinte“. Osnovna zadaća ink jet sustava je kontrola toka kapljica na njegovom putu do tiskovne podloge.

S obzirom na spomenuto, danas se tehnika ink jeta može razdijeliti na dva temeljna postupka (sl. 5.):

- kontinuirani ink jet
- diskontinuirani ink jet

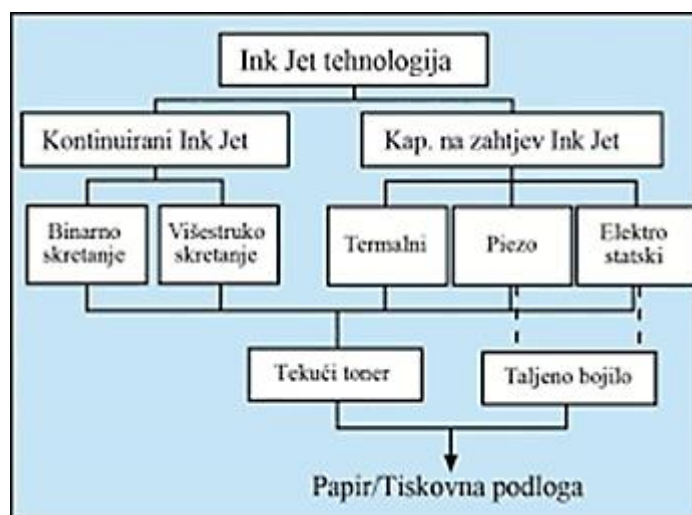
Mnogobrojne prednosti takvog ispisivanja su:

- veliki formati,
- brzina otiskivanja,
- fotografska kvaliteta ispisivanja,
- tisak na različitim materijalima,
- tisak na raznim oblicima,
- kratko vrijeme sušenja otisaka.

Ink jet koji funkcionira na principu kapanja na zahtjev može biti u sljedećoj izvedbi:

- termalni,
- piezo i
- elektrostatski ink jet.

Svi principi uglavnom koriste tekuće boje, osim piezo i elektrostatskog principa koji mogu koristiti i gušća taljiva bojila.



**Slika 5.** Podjela Ink jet tehnologije [15]

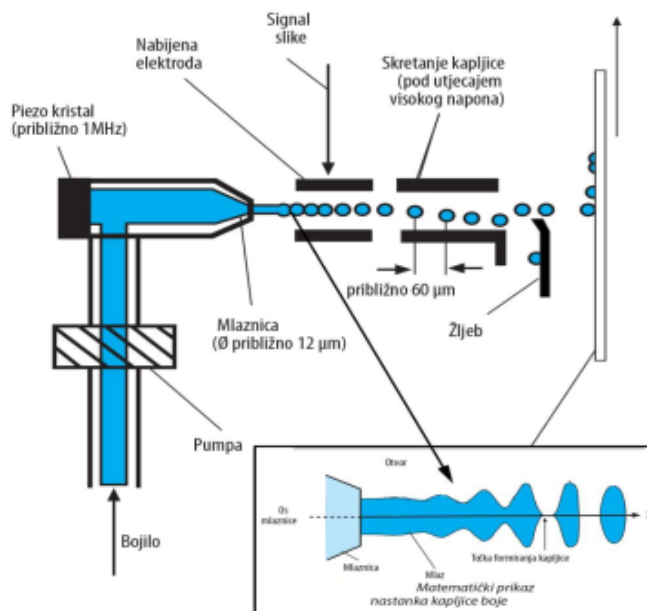
O podrijetlu tiskanja tekstila ima sačuvanih svega nekoliko artefakata, digitalni je tisak evoluirao u doba čuvanja podataka. Godine 1686. *Edme Mariotte* predložio je osnovu za ink jet tisak objavom svog seminarskog rada o dinamici fluida, „*TraiteÂ du motion des eaux et des autres corps fluid*“. U radu se promatralo stvaranja kapljica tekućina koje prolaze kroz mlaznicu. Tijekom 1749. godine *l'AbbeÂ Nollet* ispitao je učinke statičkog elektriciteta na protok kapi iz kapilarne cijevi. *Lord Kelvin (Sir William Thomson)* dobio je prvi patent za sustav tintnog printa 1867., „*Primanje ili snimanje instrumenata za električne telegrafe*“. Jedanaest godina kasnije 1878. *Lord Rayleigh (Sir John William Strutt)* opisao je ulogu površinske napetosti u stvaranju kapi. 1920-ih i 1930-ih svjedočile su patentnim prijavama i izdavanjima uređaja za snimanje tintnim pisačima, uključujući zapažene izume *Richarda Howlanda Rangera i Francisca G. Morehousea* iz 1928. godine, *Clarencea W. Hansell-a* za električno napajanje. Digitalne laserske verzije elektrofotografije proizveli su prijenose tijekom 1980-ih za ukrašavanje tkanina, posebno majica i ostalih odjevnih predmeta i dodataka. Istraživači s *Georgia Tech* i *Državnog sveučilišta North Carolina* uspješno su istražili izvedivost tiskanja tkanina elektrofotografijom. *Elmqvist* je 1949. godine podnio zahtjev za patent „*Mjerni instrument i vrste snimanja*“. Dvije godine kasnije, 1951., *Siemens* je objavio prvi komercijalno proizveden ink jet pisač temeljen na *Elmqvist* patentu. *Carl Helmuth Hertz i Sven Eric Simonsson* prijavili su patent na kontinuiranom ink jet-u visoke rezolucije 1965. *Stork* je u suradnji s *Du Pontom* razvio i uspješan dokazni sustav za komercijalnu industriju tiska. Godine 1967. profesori *Sweet and Cummings* sa Sveučilišta *Stanford* u *Kaliforniji* zatražili su patent na *binarni kontinuirani brizgaljni niz*. 1968. godine proizvođač pisača *A.B. Dick* je *Sweetov* izum komercijalizirao s *Video jet 9600*. Ovaj je uređaj pokrenuo industriju označavanja i kodiranja na svom digitalnom putu. Iako su se rane primjene ove tehnologije prvenstveno odnosile na

kodiranje limenki, spremnika i druge ambalaže, s vremenom je krenula primjena na tekstil. Sredinom 1990-ih Canon je razvio tzv. *Bubble Jet* tekstilni printer koji je tiskao tkaninu širine do 1,6 m pri brzini protoka od  $\text{m}^2/\text{min}$ . Jedinica nije stekla prihvaćanje tržišta zbog visoke cijene naljepnica i ograničene mogućnosti proizvodnje, ali je pokazala model dizajniranja, ispisa i obrade tekstila na digitalni način koji su slijedili drugi [16,17,19].

### 3.2.1. Kontinuirani ink jet

Ideju kontinuiranog ink jeta patentirao je 1867. godine *Lord Kelvin*, a 1951. godine tvrtka Siemens je razvila prvi komercijalni ink jet uređaj. Naziv kontinuirani ink jet proizlazi iz podatka da tinta kontinuirano teče kroz mlaznicu prema tiskovnoj podlozi, a uređajem za otklon se elektrostatski nabijeno bojilo usmjerava prema podlozi kreirajući tiskovne elemente. Dio bojila skreće u trenucima kada nema potrebe za ispisom u povratnu cijev kojom se vraća nazad u spremnik uređaja. Time se sprečava neželjeno sušenje tinte, što nije slučaj kod drugih tehnologija ink jet-a.[18,19]

Kontinuirani ink jet, prikazan na sl. 6 najfleksibilnija je tehnologija otiskivanja. Otisak nastaje pogađanjem tiskovne podloge sitnim kapljicama brzo sušeće tinte.



Slika 6. Kontinuirani ink jet [11]

Pojam “kontinuirani” dolazi od činjenice da tinta neprekidno cirkulira kroz mlaznicu prema podlozi za otiskivanje, dok dio skreće u povratnu cijev i vraća se u uređaj. Za takvu ink jet tehnologiju razvijen je čitav niz tinti prilagođenih tiskovnoj podlozi i proizvodnom procesu. Razvijene su posebne tinte za ispis ili termokromatske tinte koje mijenjaju boju za vrijeme

termičke obrade proizvoda. Princip je baziran na tehnologiji koja omogućuje stvaranje visoko frekventnog niza kapljica od 1 MHz. Rezultat visokofrekventne pobude piezo oscilatora je mlaz boje povezan s efektima dinamike, te kasnija podjela mlaza na kapljice boje. Tekućina pod tlakom protiskuje se kroz mlaznice. Veličina kapljice i interval ispuštanja ovisi o promjeru mlaznice, kao i o viskozitetu boje, površinske napetosti boje i frekvencije pobude. Prije nego što se odvoje od mlaza boje, kapljice boje elektronički se nabijaju pomoću elektrode u skladu sa signalom slike koju će uređaj ispisati. Nabijene kapljice pod utjecajem visokog napona pomoću reflektora mijenjaju smjer i ubacuju se pomoću žlijeba u odvodni kanal. Nenabijene kapljice padaju na površinu podloge za otiskivanje [15,19,20]. Karakteristike kontinuiranog ink jet principa su: frekvencija kapanja od 1 MHz, volumen kapljica od 4 pl, promjer kapljica od 20  $\mu\text{m}$ , brzina kapljica od 40 m/s. Kontinuirani ink jet može raditi na dva principa: binarno skretanje kapljica boje i višestruko skretanje kapljica boje.

Prednosti:

- brzine pisanja su vrlo velike,
- mogu se pisati stalni ili promjenjivi podaci (serijski brojevi i stvarno vrijeme).

Nedostaci:

- niska razlučivost (otprilike 300 dpi)
- i korištenje organskih otapala radi postizanja kratkog vremena sušenja [15,20].

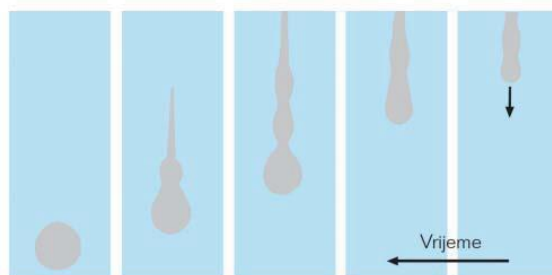
### 3.2.2. Diskontinuirani ink-jet

Za razliku od kontinuiranog ink jeta kod kojega bojilo kontinuirano teče prema tiskovnoj podlozi, kod diskontinuiranog ink jeta pojedine kapljice bojila generiraju se zavisno od potrebe ispisa (tzv. *DOD ili drop-on-demand tehnika*). Kod ovog ink jeta, osim u tekućem obliku bojilo može biti i u obliku voska. Diskontinuirani ink jet može se podijeliti na termalni ili bubble jet, piezo ink jet te elektrostatski ink jet [14,15].

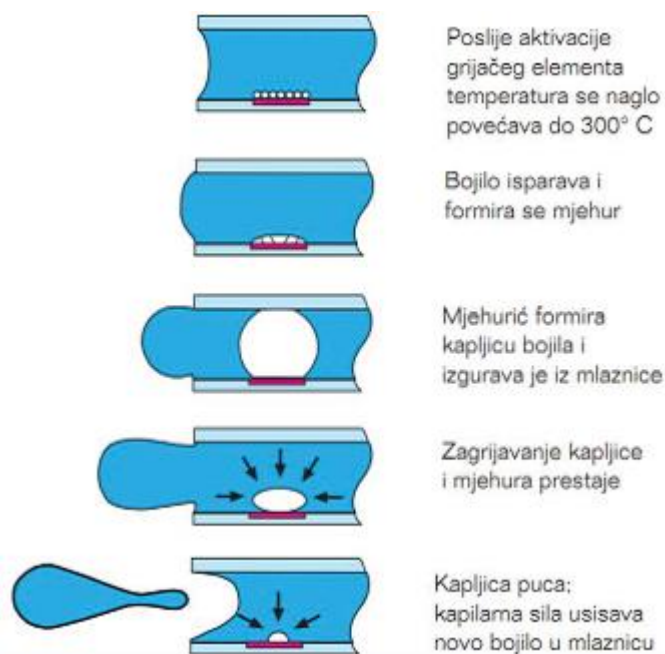
#### *Termalni (bubble-jet)*

Kod termalnog ink jeta kapljice bojila nastaju djelovanjem toplinske energije. Tijekom aktiviranja grijača temperatura se povećava na 300 °C. Bojilo zbog toga zagrijavanja počinje isparavati i formira plinski mjehur. Nastali mjehur formira kapljicu te ju gura van iz mlaznice. U jednom trenutku dolazi do prestanka zagrijavanja kapljice i mjehura, kapljica počinje pucati, a kapilarna sila usisava novo bojilo u komoru s mlaznice. Ova tehnologija je poznata i kao *bubble jet* (eng. *bubble-mjehurić*). Karakteristike termalnog ink jet su frekvencija kapanja od 5 do 8 kHz, volumen kapljica od 23 pl uz promjer kapljica od 35  $\mu\text{m}$ . Kapljice bojila koje su

dobivene ovim postupkom jednakog su volumena. Slike 7. i 8. prikazuju shemu formiranja kapi kod termalnog ink jeta. [14,15,16]



**Slika 7.** Shema formiranja kapi kod termalnog ink jeta



**Slika 8.** Nastajanje kapljice kod termalnog ink jeta [14]

### *Piezo ink jet*

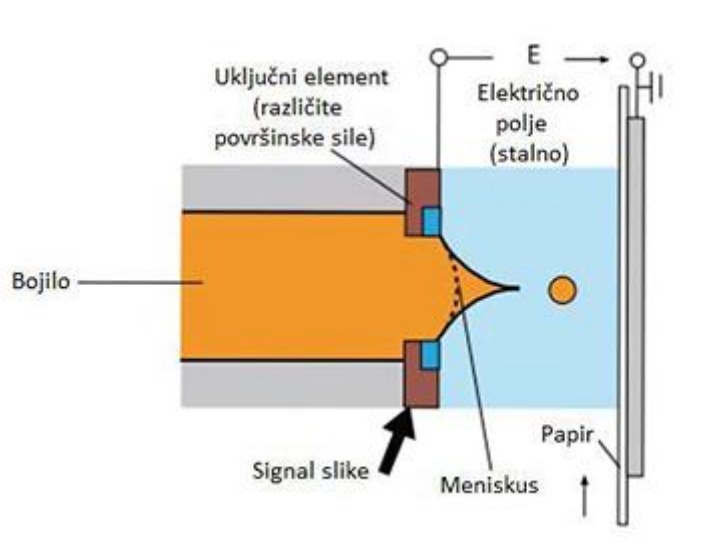
Piezo ink jet pisači koriste rijetka bojila viskoznosti od 1 do 10 mPa·s. Bojilo se sastoji od organskog otapala, pigmenta i izvorno obojene tekućine kao dodatnog nosioca obojenja. Na tiskovnoj podlozi bojilo suši uz kombinaciju isparavanja i penetracije. Nanos boje na tiskovnoj podlozi iznosi oko 0,5  $\mu\text{m}$ . Piezo ink jet može koristiti i druge tipove bojila poput brzo sušećih UV boja, kao i bojila na bazi organske tvari. Da bi se postigao dobar otisak, podloge moraju imati veću upojnost kako ne bi došlo do efekta „mrlja“. Karakteristična obilježja piezo ink jet

tehnike su volumen kapljice od 14 pl, frekvencija kapanja od 10 do 20 kHz te promjer kapljice od 30  $\mu\text{m}$  [14,16].

Piezo impulsni ink jet temelji se na ispisnoj glavi s otvorenim mlaznicama i otvorenim kapilarnim kanalima. Kapljice bojila unutar kapilarnog kanala se istiskuju djelovanjem titrajućeg piezo kristala. Signalom koji je pristigao iz računala piezo kristal mijenja oblik, a time i volumen mlazne komore. Povratkom piezo kristala u prvobitni oblik dolazi do povećanja pritiska te do istiskivanja bojila kroz mlaznicu [16].

#### *Elektrostatski ink jet*

Elektrostatski ink jet temelji se na djelovanju električnog polja između mlaznice i površine, prikazano na slici 9. Uključivanjem električnog polja mijenja se odnos napetosti između površina tinte i mlaznice te dolazi do odvajanja jedne kapi tinte koja odlazi prema suprotnom nabijenom polju. [14,16]



**Slika 9.** Princip rada elektrostatskog ink jet tiska [14]

### **3.3. Bojila za ink jet tisak**

Bojila mogu biti taljiva i tekuća. Tekuća bojila dijele se na bojila na bazi vode, na bazi otapala i UV bojila. Tekuća bojila imaju mogućnost ostavljanja tankog sloja nanosa boje. Važni parametri bojila su viskoznost i površinska napetost - ako se koristi niska viskoznost bojila, proces sušenja se odvija kroz ispiranje i apsorpciju - isparavanje se može ubrzati primjenom topline. Kod UV sušućih bojila u procesu sušenja uključuje se UV svjetlost te se koristi proces polimerizacije. Različite boje i tiskovne podloge ostvarit će različite ukupne nanose boje. Ako se koriste tekuća ink jet bojila debljina nanosa boje kreće mase oko 0,5  $\mu\text{m}$ . Kod UV i taljivih



bojila debljina nanosa je između 10 i 15  $\mu\text{m}$  bojila na bazi pigmenata i mogu otisnuti intenzivnije boje [15].

*Dye* bojila se sastoje od demineralizirane vode, alkohola i izvorno obojene tekućine nastale otapanjem pigmenata u otopini. Prednosti *Dye* bojila su dobar otisak visoke rezolucije i širokog kolornog gamuta, te povoljna cijena. Osnovni nedostatak *Dye* bojila je to što je glavna komponenta voda koja se pri većem nanosu razlijeva i daje lošu kvalitetu otiska. Optimalno rješenje ovog problema je da se *Dye* bojilima dodaju otapala koja brzo hlape ili točan odabir tiskovne podloge. Ako se u reprodukcijском procesu koristi papir s visokim sadržajem vlakana, otisak može izgledati razliveno na rubovima. Pritom je presudna površinska napetost tiskovne podloge. Ako je površinska napetost tiskovne podloge manja od površinske napetosti bojila, ona će privući bojilo i zadržavat će ga na mjestu sve dok se tekuća komponenta boje ne upije u tiskovnu podlogu [13,14,15].

Kod pisača velikih formata najčešće se koriste bojila na bazi otapala te UV bojila. UV bojila sastoje se uglavnom od akrilnih monomera uz dodatak inicijatora. Prednost ovih boja je da se odmah suše nakon otiskivanja, tj. djelovanjem UV svjetla dolazi do nestajanja UV inicijatora. Nedostatak ovih boja su relativno visoka cijena, zahtijevaju skupe uređaje za sušenje, a osušena boja stvara veliki volumen - na podlozi nastaje reljef [15].

Za potrebe tiska na tekstilu vrlo često se koriste bojila na bazi sublimacije pigmenata. Ova bojila sadrže specijalne sublimacijske pigmente i koriste se za tisak direktno ili indirektno na tkaninu. U praksi se sublimacijska boja otisne na tkaninu ili transfernu podlogu, pa se naknadno u preši pod visokim pritiskom i temperaturom (oko 200 °C) prenosi na materijal gdje se sjedinjuje s molekulama tkanine i postaje njen neodvojivi dio. Na taj način boja postane puno intenzivnija i otporna na mehaničke utjecaje [15].

#### **4. Učinak predobrade plazme na poboljšanje digitalnog otiska**

U radu [17] *Kan, Yeun & Tsoi* upotrebili su atmosfersku plazmu u svrhu predobrade površine pamučnog vlakna kako bi poboljšali konačna svojstva materijala koji se otisnuo digitalnim ink jet tiskom. Upotrijebljene su tri boje za ispis koje sadrže prirodne polimere, odnosno natrijev alginat, hitozan, natrijev alginat-hitozan. Nakon predobrade plazmom, pamučna tkanina je obložena različitim pastama za tisak prije digitalnog ink jet ispisa. Rezultati su pokazali da predobrada plazmom može znatno povećati dubinu obojenja pamučne tkanine čak i nakon pranja. Pored toga, druga svojstva kao što su postojanost boje na pranje, oština ispisa i



antibakterijska svojstva također su poboljšana u usporedbi s pamučnom tkaninom otisnutom bez preobrade plazmom. Međutim, utjecaj paste za tiskanje na svojstva boje digitalnog tiska na ispitivanim uzorcima su ovisili o sastavu paste za tiskanje. Rezultati su također pokazali da plazma obrada može poboljšati taloženje paste za tiskanje na površini pamučne tkanine što se kvalitativno pokazalo i mjerenjem kontaktnog kuta i vremena prokvašavanja tkanine. Zapaženo je da pasta s natrijevim alginatom ima najbolji prinos boje sa ili bez predobrade plazmom. Hitozan u pasti pridonosi antibakterijskim svojstvima. S druge strane natrijev alginat bi mogao smanjiti razvoj bakterija. Korištenjem natrij alginat-hitozan smjese primijećena su slična antibakterijska svojstva, ali i bolja svojstva ispisa u usporedbi s hitozanom. Rezultati su također pokazali da predobrada plazmom može povećati hidrofilnost vlakana što vodi do boljeg taloženja paste za bojanje u svrhu prinosa boje [19-21].

Bez ikakvih predobrada, tkanina od svile ima slabija svojstva zadržavanja vode. S obzirom na navedeno uzorci koji su otisnuti direktnim tiskom s pigmentnim bojama imaju lošu dubinu obojenja i lako se ispiru (boja nije fiksirana). Predobrada vlakana svile kisikovom plazmom radila se pri radnom tlaku od 50 Pa i snazi 80 W, te u vremenu od 10 min. U takvim uvjetima, površinski modificirana vlakna svile mogu zadržati svojstva povećane dubine otiska i izvrsnu oštrinu uzoraka. Rezultati su pokazali da niskotemperaturna kisikova plazma pokreće modifikaciju na površini svilenih vlakana, koja ima pozitivan utjecaj na vezanje bojila na površini vlakana. Analizom kuta kvašenja zapaženo je da se hidrofilnost svile izvanredno povećala predobradom pomoću kisikove plazme. Dokazano je da se predobradom niskotlačnom kisikovom plazmom prije tiska poboljšava digitalni otisak na svilenj tkanini u usporedbi sa otiskom na tkaninama bez predobrade [22,23].

U radu *K. Fanga i C. Zhanha* ispitivao se učinak predobrade poliesterskih vlakana pomoću niskotlačne atmosferske plazme u svrhu poboljšanja digitalnog otiska. Uzorci su obrađeni pri snazi od 300 W, radnom tlaku od 80 Pa u vremenu od 3 minute. Analiza foto spektrometrijom je pokazala da se K/S vrijednost na digitalno otisnutim uzorcima povećala, svjetlina L vrijednost se malo snizila, a zasićenost C se povećala. Zaključili su da je predobrada kisikovom plazmom poboljšala čistoću i intenzitet digitalnog otiska, uz smanjenje svjetline [26,28].

Znanstvenici su dokazali da uzorci koji su obrađeni argonovom plazmom imaju bolja svojstva digitalnog otiska nego uzorci obrađeni kisikovom plazmom [30,31,33]. Bez ikakve predobrade, poliesterska tkanina ima manju sposobnost zadržavanja vode i boje zbog glatke morfologije i kemijskih svojstava poliesterskog vlakna. Stoga uzorci koji su, bez predobrade, bojani

pigmentnim bojama imaju slabiju dubinu obojenja i boja se lako ispiru. Poliesterska vlakna su predobrađena plazmom u uvjetima smjese sa zrakom i 10 % argona u različitim uvjetima. Nakon predobrade plazmom, uzorci su bojani pigmentnom pastom. Rezultati pokazuju da su površinski modificirane poliesterske tkanine pokazale povećane rezultate dubine obojenja i izvrsnu oštrinu uzorka. Analize su pokazale i da ovom poboljšanom djelovanju boja pridonosi polarne skupine koje sadrže kisik koje su inducirane na vlaknastim površinama pomoću predobrade plazmom. Na taj način površinska obrada poliesterske tkanine pomoću O<sub>2</sub>/Ar plazme nudi potencijalni način za obradu tkanina za pigmentni tisak s ekološkim prednostima i uštedom energije u odnosu na tradicionalne metode predobrade [35].

Trenutno se natrijev alginat koristi za pripremu medija za digitalni mlazni tisak zbog svoje topljivosti i izvrsne stabilnosti čak i pri tretmanima fiksacije na visokim temperaturama. Slično natrijevom alginatu, hitozan se također široko koristi kao novi biomaterijal. Kao prirodni polimer, natrijev alginat i hitozan su biokompatibilni, biorazgradivi i netoksični. Stoga se hitozan može upotrijebiti kao sredstvo za pripremu medija za tisak za digitalni mlazni tisak na pamučnu tkaninu [34,36].

Nedavno se pokazalo da je obrada nisko-temperaturnom plazmom učinkovita metoda predobrade za poboljšanje postupka naslojavanja mijenjanjem površinskih svojstava materijala bez mnogo promjena svojstava. Dobiveni rezultati eksperimenta su pokazali da s vremenom obrade od 2 minute (niskotlačnom atmosferskom plazmom), dubina obojenja tkanine se povećala. Smjesa natrijevog alginata i hitozana postigla je za 85% bolje obojenje, nego tiskarska pasta u kojoj je bio samo natrijev alginat. Dokazano je i povećanje antibakterijskih svojstava, također zahvaljujući smjesi natrijevog alginata i hitozana [39].

## **II. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **5. Materijali i metode ispitivanja**

#### **5.1. Zadatak i plan rada**

Primjenom plazme u području modifikacija površine celuloznih pletiva prate se promjene svojstava tekstilnih materijala na fizikalno-kemijskoj razini, ali i na razini morfologije površine vlakana. Nastale promjene rezultiraju funkcionalizacijom površine, odnosno povećanjem njene fizikalno-kemijske reaktivnosti i sposobnosti bolje postojanosti otiska na površinu celuloznog materijala primjenom digitalnog ink jet tiska nakon predobrade površine plazmom.

U okviru ovog rada, provest će se predobrade uzoraka komercijalnih celuloznih pletiva primjenom niskotlačne plazme, uz kisik ( $O_2$ ) i argon (Ar) kao radne plinove i optimirane procesne parametre plazme za postizanje aktivacije površine.

Cilj je postići bolju postojanost digitalnog ink-jet otiska na ispitivanim celuloznim pletivima uz predobrade plazmom.

U skladu s postavljenim ciljevima razrađena je struktura istraživanja i načinjen provedbeni plan:

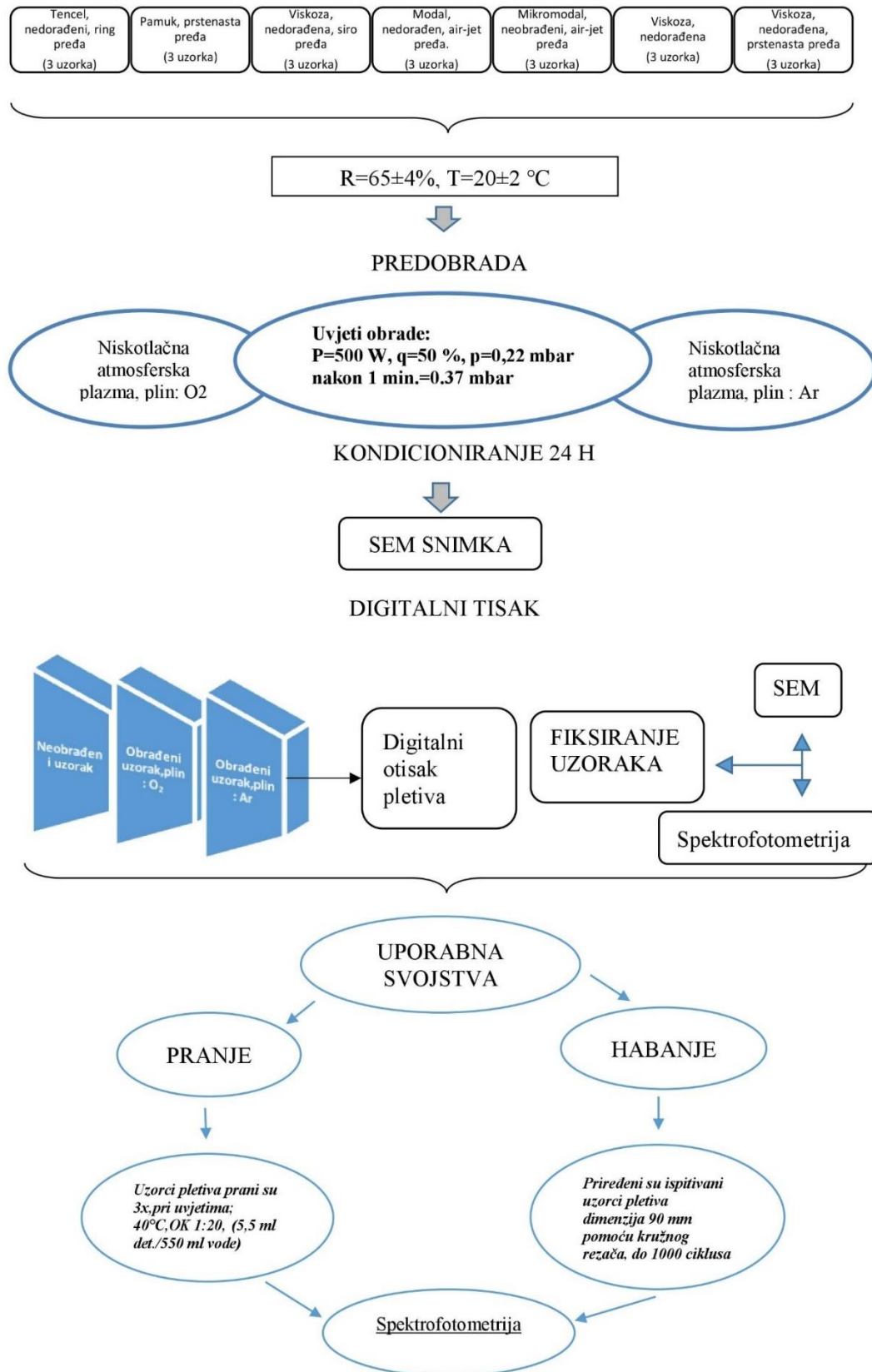
- predobrada  $O_2$  plazmom u svrhu kemijske aktivacije površine celuloznih pletiva,
- predobrada Ar plazmom u svrhu fizikalne aktivacije površine celuloznih pletiva,
- postupak digitalnog ink-jet tiska na površinu pletiva predobrađenih  $O_2$  i Ar plazmom.

Karakterizacija osnovnih svojstava celuloznih kulirnih pletiva prije i nakon obrada provest će se primjenom pouzdanih i normiranih metoda te odgovarajuće mjerne tehnike za ispitivanje tekstila.

Uz utvrđivanje optimalnih uvjeta aktivacije površine celuloznih pletiva plazmom uz kisik i argon i učinkovitost provedenih obrada provest će se ispitivanjem:

- morfoloških karakteristika površine celuloznih vlakana primjenom FE-SEM mikroskopa,
- hidrofилnih svojstava primjenom jednostavnog testa vrednovanja funkcionalnih svojstava - testom kapi,
- otpornosti celuloznih pletiva na habanje nakon digitalnog otiska pletiva.

- spektralne analize primjenom remisijskoga sprektrofotometra (nakon otiska, nakon pranja i habanja)



## 5.2. Karakterizacija uzoraka

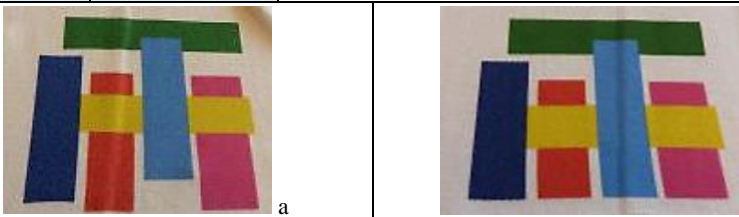
Analiza je provedena na glatkim kulirnim nedorađenim pletivima od viskoznih, liocelnih, pamučnih i modalnih vlakana. Uzorci su predobrađeni kisikovom i argonovom plazmom, te su nakon obrade plazmom podvrgnuti digitalnom ink jet pigmentnom tisku u definiranim uvjetima. Prije obrada plazmom uzorci su presušeni na temperaturi 50 °C u vremenu od 24h. U tablici 2. prikazane su osnovne karakteristike pletiva.

**Tablica 2.** Svojstva pletiva za obrade plazmom i tisak

Parametri pletiva	Modal	Viskoza	Pamuk	Tencel
Zbijenost očica u redu, $D_h$ [oč/cm]	9,1±0,2	10,9 ± 0,2	11,1±0,2	10,8 ± 0,2
Zbijenost očica u nizu, $D_v$ [oč/cm]	11,6± 0,2	11,8 ± 0,2	11,4±0,2	11,8 ± 0,2
Korak očice, $A$ [mm]	1,10± 0,01	0,92 ± 0,01	0,90±0,01	0,93 ± 0,01
Visina reda očice, $B$ [mm]	0,86±0,01	0,85 ± 0,01	0,88±0,01	0,85 ± 0,01
Koeficijent zbijenosti očica, $C$	0,78	0,92	0,97	0,92
Širina pletiva, $\tilde{S}_p$ [cm]	24 x 2 ± 0,5	19,5 x 2 ± 0,5	19,5 x 2 ± 0,5	20 x 2 ± 0,5
Skupljanje pletiva nakon skidanja sa stroja, $s$ [%]	25	39	39	37
Plošna masa, $m_A$ [gm <sup>2</sup> ]	131±3	165 ± 3	157 ± 3	152 ± 3
Masa dužnog metra, $m_d$ [g/m]	63± 2	64 ± 2	62 ± 2	61 ± 2
Utrošak niti u očici, $\ell$ [mm]	3,13 ±0,01	3,12 ± 0,01	3,15 ± 0,01	3,13 ± 0,01
Debljina pletiva, $D_{pl}$ [mm]	0,60± 0,01	0,63 ± 0,01	0,64 ± 0,01	0,63 ± 0,01
Zapreminska masa pletiva, $m_z$ [g/m <sup>3</sup> ]	0,218	0,262	0,246	0,241
Poroznost pletiva, $P_p$ [%]	85	82	83	84
Prekidna sila pletiva u smjeru nizova očica $F_{pln}$ [N]	283±25	381 ± 12	472±33	492 ± 4
Prekidna istezljivost pletiva u smjeru nizova očica $\mathcal{E}_{pln}$ [%]	33±1	47 ± 2	51±3	49 ± 4
Elastičnost pletiva u smjeru nizova očica $\mathcal{E}_{plne}$ [%]	25 ± 3	10 ± 2	12±2	12 ± 2
Prekidna sila pletiva u smjeru redova očica $F_{plr}$ [N]	77 ±4	73 ± 3	88± 6	104 ± 6
Prekidna istezljivost pletiva u smjeru redova očica $\mathcal{E}_{plr}$ [%]	250±11	339 ± 42	364± 12	328 ± 14
Elastičnost pletiva u smjeru redova očica $\mathcal{E}_{plre}$ [%]	100 ±10	160 ± 10	200± 10	180 ± 20

Oznake uzoraka pletiva koje su korištene u radu radi lakšeg praćenja rezultata nakon obrada prikazane su u tablici 3.

**Tablica 3.** Oznake uzoraka pletiva u radu

Oznaka uzoraka	Habanje	Spektroskopija	Obrada plazmom
<b>Pamuk, prstenasta pređa</b>	ONH	CO_N	neobrađeni
	OH1	CO_Ar	Ar, 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
	OH2	CO_1	O <sub>2</sub> , 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
	OH3	CO_2	O <sub>2</sub> , 500 W, 5 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
	OH4	CO_3	O <sub>2</sub> , 900 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
	OH5	CO_4	O <sub>2</sub> , 900 W, 5 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
<b>Viskoza, siro pređa</b>	1_N	1_N	neobrađeni
	1_Ar	1_Ar	Ar, 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
	1_O <sub>2</sub>	1_O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
<b>Viskoza, prstenasta pređa</b>	2_N	2_N	neobrađeni
	2_Ar	2_Ar	Ar, 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
	2_O <sub>2</sub>	2_O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
<b>Liocel, prstenasta pređa</b>	3_N	3_N	neobrađeni
	3_Ar	3_Ar	Ar, 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
	3_O <sub>2</sub>	3_O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
<b>Mikromodal, air-jet pređa</b>	4_N	4_N	neobrađeni
	4_Ar	4_Ar	Ar, 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
	4_O <sub>2</sub>	4_O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
<b>Viskoza, air-jet</b>	5_N	5_N	neobrađeni
	5_Ar	5_Ar	Ar, 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
	5_O <sub>2</sub>	5_O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
<b>Modal, air-jet pređa</b>	6_N	6_N	neobrađeni
	6_Ar	6_Ar	Ar, 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
	6_O <sub>2</sub>	6_O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar
<b>šablona otiska pamučnog (a) i liocelnog (b) pletiva</b>			

### **5.3. Netermalna niskotlačna plazma**

U radu je primijenjen niskotlačni plazma sustav tip NanoLF-40 kHz, tt. Diener Electronic GmbH (sl.10.). Karakteristike uređaja: niskofrekventni generator radne frekvencije 40 kHz, maksimalna snaga uređaja 300 W, raspon radnog tlaka od 0,1 do 10 mbar, protok plina podesiv s maksimalnom vrijednošću 400 cm<sup>3</sup>/min.

Plazma uređaj se sastoji od osnovne jedinice aparata dimenzija 560 x 720 x 600 mm, čiji je sastavni dio vakuum komora volumena 24 litre, izrađena od nehrđajućeg čelika unutarnjih dimenzija 267 x 420 mm sa staklenim vratima unutar aluminijskog okvira. U središnjem dijelu komore smještena je elektroda te četiri simetrična nosača za istovremenu obradu više uzoraka. Sa stražnje strane aparata nalaze se dva otvora za dovod plina čiji protok kontroliraju igličasti ventili izrađeni od mesinga. Sigurnosne sklopke komore i vrata te pirani senzor osiguravaju sigurnost pri radu. Uređaj sadrži i otvor za odvođenje otpadnih plinova iz komore koji omogućava ventilaciju kroz fleksibilnu metalnu cijev unutarnjeg promjera 10 mm. Glavni dio uređaja je generator niske frekvencije (40 kHz) i podesive snage (do 1kW). Vakuum crpka tip D&B (Leybold) usisne snage oko 8 m<sup>3</sup>/h osigurava postizanje tlaka od 0,1 do 10 mbar, čiji je sastavni dio elektromagnetski ventil koji onemogućava ulazak para ulja u vakuum komoru. Boce s procesnim plinovima su pod tlakom od 200 bar, a reduksijski ventil reducira tlak na 2 bara. Plin se dovodi do otvora za plin na osnovnoj jedinici plazma sustava pomoću poliamidnih cijevi promjera 6 mm.



**Slika 10.** Plazma uređaj tip NANO LF-40kHz, Diener



#### **5.4. Aktivacija površine kisikovom i argonovom plazmom**

Kako bismo osigurali što bolje vezanje digitalnog otiska na površinu tekstilnog materijala, proveden je postupak aktivacije površine primjenom kisikove i argonove plazme. Proces obrade kisikom temelji se na reakciji između kemijskih skupina na površini supstrata i reaktivnih čestica u plazmi pri čemu dolazi do stvaranja novih funkcionalnih skupina na površini materijala. Time se postiže povećani afinitet materijala prema drugim tvarima. S ciljem optimiranja procesa provedena su preliminarna ispitivanja kojima se je ispitivao utjecaj vremena obrade uz konstantne vrijednosti protoka plina, tlaka i snage. S druge strane argon djeluje fizikalno na površinu materijala, čime se stvara strukturirana površina i mogućnost bolje apsorpcije vanjskih molekula.

Na temelju dobivenih preliminarnih ispitivanja i karakteristika raspoloživog plazma uređaja, definirani su sljedeći uvjeti obrade u svrhu aktivacije površine koja prethodi postupku nanošenja digitalnog otiska na obrađenim pletivima:

- Vrijeme obrade ,  $t = 2 \text{ min}$
- Tlak,  $p = 0,25 - 0,39 \text{ mbar}$
- Protok plina ,  $q = 40 \text{ cm}^3/\text{min}$
- Snaga ,  $P = 500 \text{ W}$
- Radna frekvencija ,  $f = 40\text{kHz}$
- Dimenzije uzoraka,  $l \times h = 150 \times 300 \text{ mm}$

Ručno su podešavani procesni parametri. Vakuum komoru je nakon svake obrade trebalo ventilirati i to zrakom u vremenu 10 do 15 sekundi. Vrlo teško je ili nemoguće postići konstantnu vrijednost protoka plina i radnog tlaka tijekom istog procesa, pa se protok plina stalno održava konstantnim, uz određeno variranje područja radnog tlaka, dok se ne postigne skoro konstantna vrijednost.

#### **5.5. Postupak digitalnog pigmentnog ink jet otiska**

Nakon provedene predobrade kisikovom i argonovom plazmom, pristupilo se digitalnom tisku primjenom digitalnog pisača Azon Tex Pro tt. Azonprinter d.o.o. s pizoelektričnim oblikovanjem kapi (slika 11.) Azon Direct to Garment printer (DTG) prihvaća način digitalnog ispisa koji se može koristiti kao zamjena za sitotisak i prijenos tiska. Rezultat je tisak u boji bez izrade ploča ili ponavljano registra boja, a istovremeno su vrlo vodootporni i otporni na habanje.





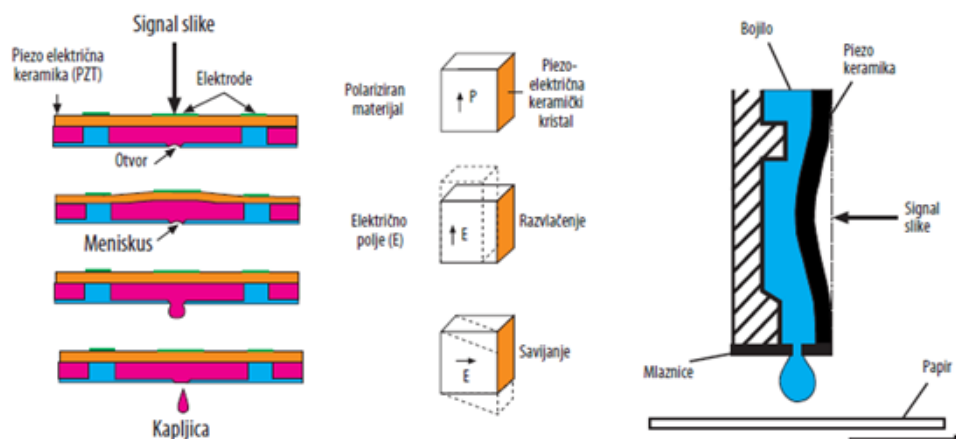
**Slika 11.** Digitalni писаč Azon Tex Pro tt. Azonprinter d.o.o.

Pomoću Azon DTG-a ispisuju se ispisi u boji na svijetlim i tamnoplavim tekstilima poput: majica, ručnika, traperica, pregača, torbi ili drugoga, uz vrhunsko prijanjanje tinte. Vrlo je jednostavan za korištenje i ima visoku zaradu. Azon Tex Pro standardan je digitalni tiskarski sustav koji sadrži 4 CMYK i 4 bijela s inteligentnom zaštitom glave laserskog snopa. Bijela tinta na vodenoj bazi Azon posebno je razvijena za ispis na tamnim odjevnim predmetima stvaranjem čvrste površine na području ispisa prije nanošenja CMYK tiska. Ovaj bijeli sloj digitalno se nanosi izravno na željeno mjesto na odjeći, omogućavajući odmah nanošenje CMYK boja. Ispisuje visokokvalitetne ispise u visokoj rezoluciji do 1440 dpi na različite modele i s različitim prilagođenim planerima izravno na tkaninu nevjerojatnom brzinom do 50 svijetlih košulja ili 15 tamnih košulja na sat. Tehničke karakteristike digitalnog писаča prikazane su u tablici 4.

Tablica 4. Tehničke karakteristike digitalnog писаč

Model	Azon Tex Pro
Tehnologija ispisa	mlazni mlaz (Micro Piezo Head)
Veličina ispisa	Max 400 x 600 mm, maks. debljina 100 mm
Tinta	pigmentna CMYK + W ili dvostruki CMYK
Brzina ispisa	do 50 svijetlih majica na sat / do 15 tamnih košulja na sat
Rezolucija ispisa	Max 1440 dpi
Zahtjevi za napajanje	AC 100 / 230V, 110W
Ethernet sučelja	(10BASE-T / 100BASE-TX, automatsko prebacivanje)
Uvjeti okoline	Temperatura 20 do 30 ° C, vlaga 40 do 80% RH
Softver za писаč	Azon RIP
Materijal koji se koristi	Pamuk, svila, poliester
Fizičke dimenzije (DxŠxV)	960 mm x 810 mm x 460-580 mm; Težina 113 kg

U ovoj vrsti pisača kapljica tinte se proizvodi pomoću piezoelektričnog pretvarača kao što je prikazano na sl. 12. Računalo nameće električni potencijal preko piezoelektričnog materijala, uzrokujući kontrakciju u smjeru električnog polja i širenje u smjeru okomito na njega, što izbacuje kap tinte. Kada se električni potencijal uklanja, piezo se vraća svojoj izvornoj dimenziji, a komora za tintu se puni iz spremnika s tintom i to kapilarnim djelovanjem. Vrijeme ciklusa nešto je veće (14000 kapi u sekundi) od uobičajenog, ali je volumen po kapi tinte manji (150 pikolitara). To omogućava vrlo visoki ispis razlučivosti (1440 dpi). Piezo ink jet tehnologija formira kapljicu bojila mehaničkom deformacijom mlazne komore. Deformacija se omogućuje piezo kristalom. Piezo kristal je polarizirani materijal koji mijenja oblik ili volumen unutar električnog polja (sl. 12.). Signalom koji je pristigao iz računala piezo kristal mijenja oblik, a s time i volumen mlazne komore. Povratkom piezo kristala u prvobitni oblik dolazi do povećanja pritiska te do izbacivanja bojila kroz mlaznicu. Dobivena kapljica jednaka je deformiranom volumenu. Takvi uređaji koriste rijetka bojila dinamičke viskoznosti između 1 i 10 mPa·s. Sastav bojila je obojena tekućina, fini pigment te organsko otapalo. Naneseno bojilo na tiskovnu podlogu pritom se suši penetracijom i hlapljenjem. Formirani nanos bojila na tiskovnoj podlozi obično je debljine oko 0,5  $\mu\text{m}$ , (ovisi direktno o primijenjenom tipu bojila). Kako bi se postigle kvalitetnije reprodukcije u piezo ink jetu, potrebno je koristiti specijalne tiskovne podloge. One posjeduju veću površinsku upojnost, pri čemu ne dolazi do efekta “površinskog mrljanja”. Nedostaci dobivenih otisaka tom tehnologijom mogu se primijetiti kao nedovoljna otpornost na svjetlo, vlagu i temperaturu. Kod tog principa ne djeluje se na kemijski sastav kapljice, što daje mogućnost korištenja različitih tipova bojila. Primjerice, boje na bazi razrjeđivača imaju mogućnost prijanjanja i na neupojne tiskovne podloge jer se suše samo hlapljenjem. Također postoji mogućnost primjene brzosušećih UV bojila koje suše trenutno, što rezultira gubitkom visokih rezolucija. Karakteristike piezo ink jet principa su: frekvencija kapanja od 10 do 20 kHz, volumen kapljica od 14 pl, diameter kapljica od 30  $\mu\text{m}$  [16,17].



Slika 12. Pizoelektrični signal [15]

## 5.6. Postupak pranja uzoraka pletiva

Uzorke koje su otisnute su podvrgnute procesu pranja u uređaju Polymat, Werner Mathis (sl. 12). Uređaj je CNC vođen s mogućnošću podešavanja procesnih parametara. Uzorci su prani pri temperaturi od 40 °C u vremenu od 30 min. Vodena kupelj za pranje sastojala se od deterdženta (Ariel Color) i destilirane vode. Uzorci su oprani 3 puta uzastopno nakon sušenja na zraku.



Slika 13. Polymat, Werner Mathis

Tehničke karakteristike:

- Temperaturni raspon: do 135 °C
- Temperaturni gradijent: 0,3 – 4 °C/min
- Broj/ veličina kiveta: 24x150 mL
- Brzina: 8 - 45 rpm

### **5.7. Analiza mikromorfologije površine pletiva primjenom FE-SEM mikroskopije**

Za ispitivanje karakteristika površine i promjena nakon provedenih obrada na uzorcima pletiva primijenjen je pretražni elektronski mikroskop FE-SEM Tescan MIRA\\LMU (sl.14.). Kako su tekstilni materijali slabi vodiči električnog naboja, potrebno ih je pripremiti s tankim slojem električkih vodljivih metala, tj. uzorci se obrađuju smjesom zlato/paladij u specijalnom nparivaču u kojem se nalazi inertni plin (argon) koji se ionizira pomoću anode.

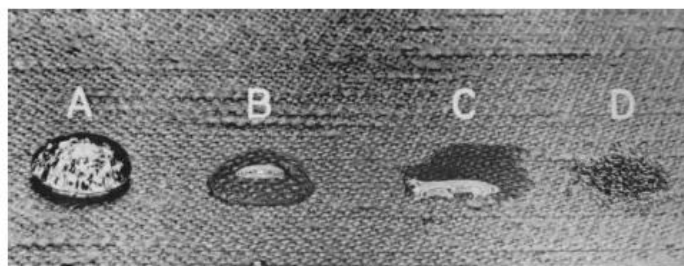
Osnova rada skenirajućih elektronskih mikroskopa (Field emission - Scanning electron microscope, FE-SEM) sastoji se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona (primarni elektroni). Dolazi do interakcije između primarnih elektrona i atoma uzorka te pobuđivanja (izbijanja) sekundarnih elektrona u sastavu atoma uzorka. Energija elektrona iz snopa izravno je proporcionalna energiji pobuđenih elektrona iz uzorka. Ta energija se skuplja i mjeri specijalnim detektorima i uz pomoć mikroprocesora stvara se pseudo trodimenzionalna slika. Dobra priprema uzorka je nužna za postizanje visoke kvalitete slike.



**Slika 14.** FE-SEM mikroskop Tescan, MIRA \\LMU, na Zavodu za tekstilnu kemiju i ekologiju, TTF-a (uz dopuštenje Z. Kovačević)

### **5.8. Hidrofilnost uzoraka - test kapi**

Hidrofilnost neobrađenih i obrađenih uzoraka pletiva ispitivana je jednostavnim testom kapi, prema AATCC 79-2000. Kap destilirane vode uz pomoć mikropipete zadanog volumen od 50  $\mu$ L ispusti se okomito na površinu ispitivanog uzorka s udaljenosti od 40 mm. Promatra se ponašanje kapi i mjeri vrijeme upijanja ili razlijevanja kapi po uzorku. Uz rezultat vremena upijanja kapi, ocjenjuje se i oblik vodenog ostatka vodene kapi nakon prodiranja kapi u unutrašnjost strukture, a koja može ukazivati na jednoličnost provedenih predobrada plazmom (slika 15.).



**Slika 15.** Izgled kapi vode kod ocjenjivanja vremena kvašenja površine

### **5.9. Ispitivanje otpornosti uzoraka na habanje**

Habanje je relativno pokretanje tekstilije (uzorka) preko sredstva za habanje, pri čemu uslijed trenja dolazi do trošenja tekstilnog materijala. Proces habanja može se odvijati pri određenom broju ciklusa, bez da nastanu vidljiva oštećenja, pri čemu se govori o postupku nahabavanja. Aparat za ispitivanje je habalica po Martindale-u (sl. 16.). Za ispitivanje potrebno je prirediti uzorke dimenzija 90 mm pomoću kružnog rezača. U ovom radu proveden je postupak nahabavanja tkanine o standardnu vunenu tkaninu, određeni broj ciklusa radi ocjene postojanosti pigmentnog otiska prije i nakon provedenih predobrada plazmom.



**Slika 16.** Habalica po Martindaleu

### **5.10. Analiza obojenja uzoraka primjenom remisijskog spektrofotomera**

Istraživanja su provedena na remisijskom spektrofotometru Spectraflash SF 600 PLUS-CT, Datacolor (sl. 17.). Remisijskim spektrofotometrom se mjeri bjelina bijelih uzoraka, koordinate kromatičnosti obojenih uzoraka i promjena tona obojenja. Računalno vođen remisijski spektrofotometar namijenjen mjerenju boje sa plošnih površina (tekstil, papir, plastika, drvo, metal, itd.), mjerenju bjeline i fluorescentnih obojenja i računalnom receptiranju. Sastoji se od uređaja koji je spojen za računalno gdje se dobivaju sve potrebne informacije u vezi određivanja svjetline i tona kao što na neobrađenim tako i usporedno s time na obrađenim materijalima. Pri

mjeranju remisije vrši se baždarenje s bijelim standardom ( $\text{MgO}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ;  $R = 100\%$ ) i s crnim standardom ( $R = 0\%$ ) što se pohranjuje u računalo. Uređaj ima dvije veličine mjernog otvora:  $R=0,65 \text{ cm}$ ;  $R=2,2 \text{ cm}$ . Na osnovu mjerenja razlike između upadne i od uzorka odbijene svjetlosti određuje se vrijednost remisije, tj. remisijske krivulje u spektralnom području od 360 do 700 nm. Uzorak se postavlja i učvršćuje posebnim držačem na mjerni otvor instrumenta. Osvjetljava se iz izvora svjetlosti ugrađenog u instrument. Instrument mjeri valne duljine reflektiranog i apsorbiranog dijela upadne svjetlosti. Mjerni podaci pohranjuju se u računalnu bazu podataka, iz koje se pomoću specijaliziranog računalnog programa izračunavaju daljnji parametri potrebni za definiranje boje, bjeline ili potrebni za provođenje postupka računalnog receptiranja.



**Slika 17.** Spectraflash SF 600 PLUS-CT, Datacolor

Prema DIN 6174, spektralne karakteristike boje su mjerene na spektrofotometru (Datacolor SF300) i programskom opremom za metriku boja, na temelju kojih se izračunava ukupna razlika u boji,  $\Delta E^*$ .



## 6. Rezultati i rasprava

Prema zadanom planu istraživanja (t.5.1.) u okviru rezultata ispitivanja prikazat će se rezultati analize površine na razini morfologije vlakana od koje su izrađena pletiva primjenom FE-SEM mikroskopa. Radi optimiranja procesa predobrade kisikovom i argonovom plazmom primjenom testa kapi provedeno je ispitivanje vremena kvašenja kapi vode. Uzorci su otisnuti digitalnim pigmentnim otiskom prije i nakon predobrada plazmom, nakon čega je provedeno ispitivanje otpornosti otiska na habanje i na pranje u definiranim uvjetima. Rezultati spektralnih karakteristika boje otisnute površine pletiva analizirana je kroz koordinate boja, remisijske krivulje i K/S vrijednosti. Rezultati mjerenja prikazani su u tab. 5.-13. i na sl. od 18. do 26.

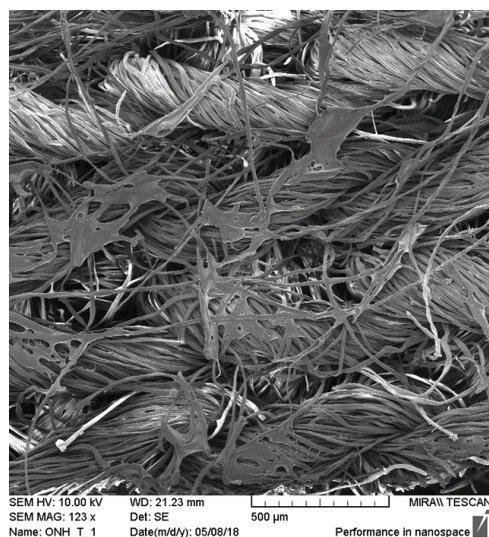
### 6.1. Rezultati analize mikromorfologije površine pletiva primjenom FE-SEM mikroskopa

Analiza površine primjenom pretražne elektronske mikroskopije provedena je radi praćenja promjena na površini celuloznih vlakana ispitivanih pletiva uvjetovanih utjecajem plazme i donošenja zaključaka o mogućnostima primjene predobrade plazmom za poboljšanje kvalitete i postojanosti digitalnog otiska na celuloznim pletivima. Mikroskopske snimke dobivene na Tescan, MIRA \\LMU (sl.14.) uz povećane od oko 100x do 4000x prikazane su na sl. 18. - 20.

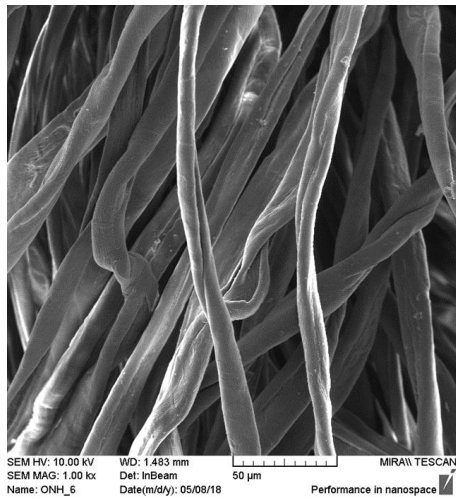
Pamuk



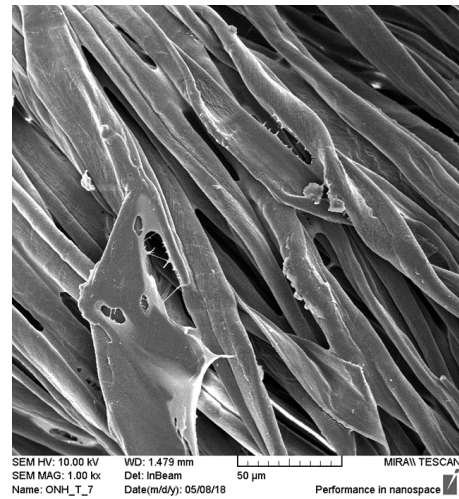
a) N\_120x



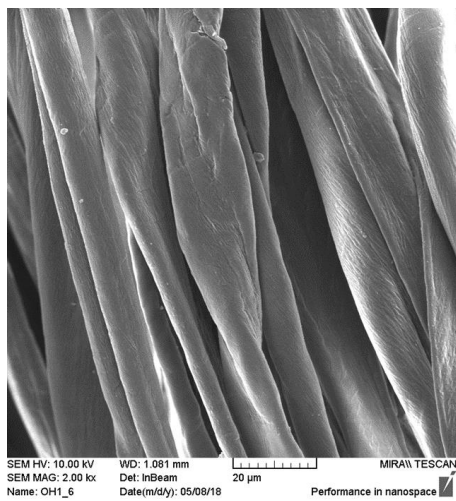
a1) N\_ink jet tisak\_120x



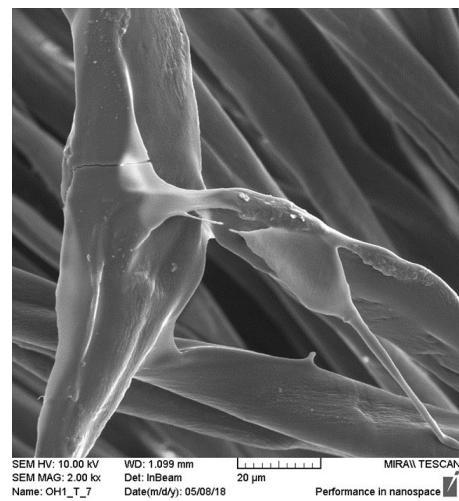
b) N\_1000x



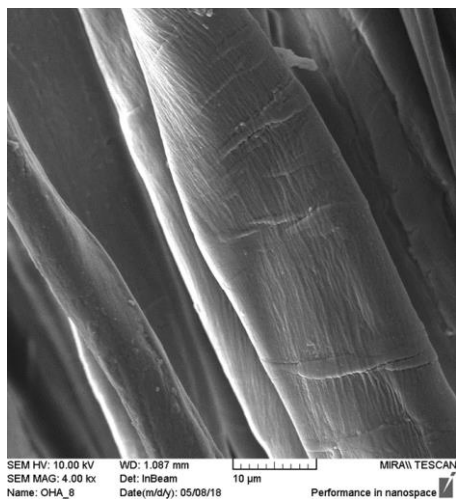
b1) N\_ ink jet tisak \_1000x



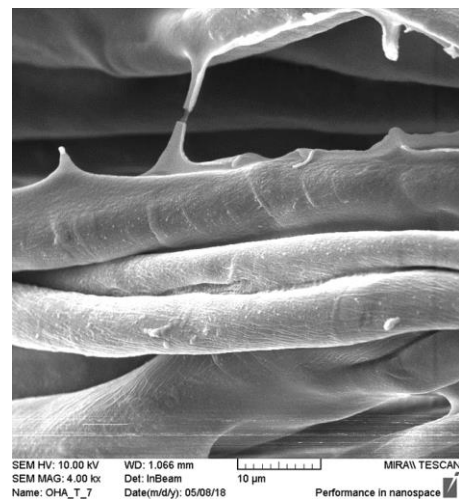
c) O<sub>2</sub>\_2000x



c1) O<sub>2</sub>\_ ink jet tisak \_2000x



d) Ar\_4000x



d1) Ar\_ ink jet tisak \_4000x

**Slika 18.** SEM snimke pamučnih vlakana prije i nakon obrada plazmom i ink jet tiska: a,b) neobrađeni uzorak, povećanje 120 i 1000x; a1,b1) neobrađeni uzorak + ink jet digitalni tisak, povećanje 120 i 1000x; c) kisikova plazma, povećanje 2000x i c1) kisikova plazma + ink jet tisak, povećanje 2000x; d) argonova plazma, povećanje 4000x, d1) argonova plazma + ink jet tisak, povećanje 4000x.

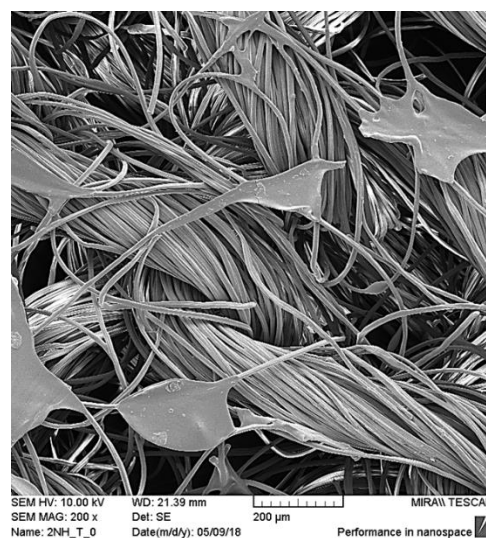


Dobiveni rezultati analize morfologije pamučnih vlakana prikazanih na sl. 18. pokazuju njihovu karakterističnu morfološku strukturu sa vidljivim uvojima i fibrilima usmjerenim uzduž osi vlakna. Neobrađeni uzorci koji su tiskani ink jet digitalnim pigmentom pokazuju prisustvo pigmenta raspoređenog po površini pletiva i vlakana (sl. 18. a1, b1). Obrada kisikovom/ argonovom plazmom pozitivno utječe na poboljšanje pokrivenosti vlakana pigmentom doprinoseći ukupnoj pokrivenosti uzorka digitalnim otiskom. Posebno je takva reakcija vidljiva kod uzorka predobrađenog argonom. Pigmentni tisak obavlja (sl. 18. d1) gotovo svako vlakno uz zadržavanje vidljive morfološke strukture površine vlakna pamuka i značajnom količinom pigmenta po površini vlakna. Razlog se nalazi u fizikalnim promjenama (nagrizanje i ablacija - kalanje) koje se zbivaju na razini morfologije kao posljedica predobrade plazmom, a koja će svakako utjecati na bolju hidrofilnost i kvašenje takvih uzoraka pletiva od pamučnih vlakana. Kisikova plazma također doprinosi boljoj pokrivenosti pigmentnog tiska oko pojedinog vlakna ali se uočava stanovita količina prisutnog veziva (sl. 18. c1), u odnosu na predobradu plazmom uz argon gdje je prisutna količina akrilnog veziva manje vidljiva (sl. 18. d1).

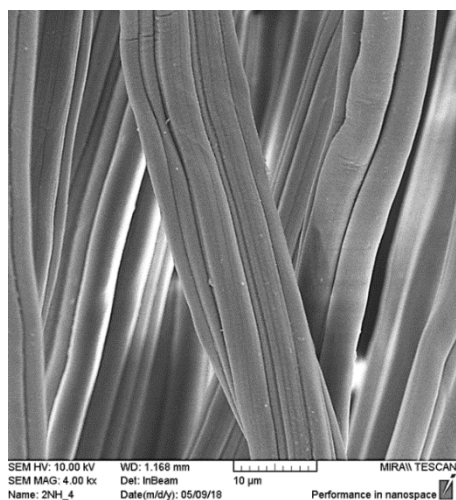
#### Viskozna vlakna



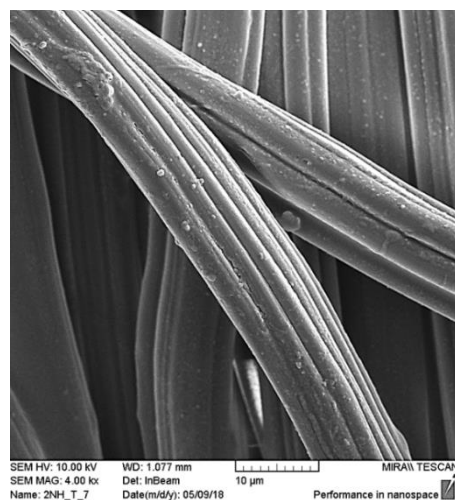
a) N\_200x



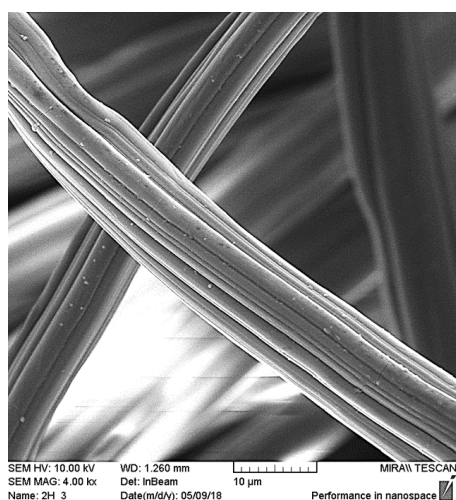
a1) N\_ink jet tisak\_200x



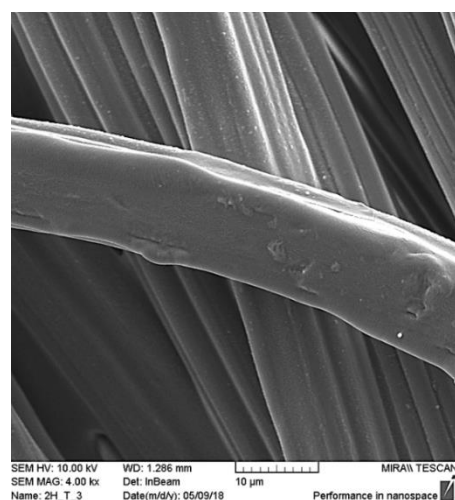
b) N\_1000x



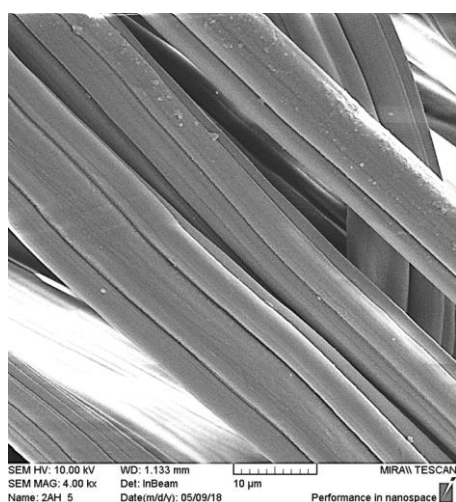
b1) N\_ ink jet tisak \_1000x



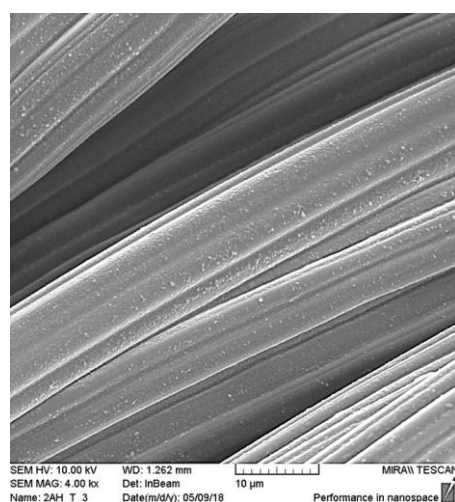
c) O<sub>2</sub>\_2000x



c1) O<sub>2</sub>\_ ink jet tisak \_2000x



d) Ar\_4000x



d1) Ar\_ ink jet tisak \_4000x

**Slika 19.** SEM snimke viskoznih vlakana prije i nakon obrada plazmom i ink jet tiska: a,b) neobrađeni uzorak, povećanje 200 i 4000x; a1,b1) neobrađeni uzorak + ink jet digitalni tisak, povećanje 200 i 4000x; c) kisikova plazma, povećanje 4000x i c1) kisikova plazma + ink jet tisak, povećanje 4000x; d) argonova plazma, povećanje 4000x, d1) argonova plazma + ink jet tisak, povećanje 4000x.

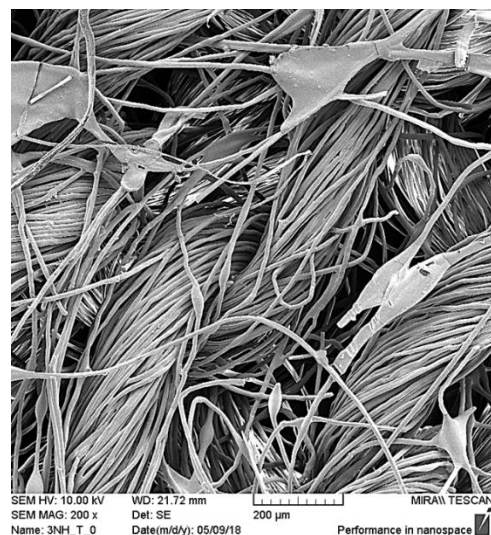


Rezultati prikazani na sl. 19. pokazuju promjene vezane uz vezanje i razdiobu pigmentnog tiska na površini viskoznih vlakana usljed obrada plazmom. Pri tome se uočavaju razlike kao i kod pamučnih vlakana u količini pigmenta i vezivnog sredstva po površini neobrađenih vlakana (sl. 19. a1) u usporedbi s količinom boje na kisikom predobrađenom uzorku (sl. 19. c1). Značajna količina obavije i sljepljuje pojedinačna vlakna u pletivu skrivajući njihovu karakterističnu morfologiju. S druge strane predobrada argonom prikazana na sl. 19.d1, daje finu razdiobu pigmenta i veziva koja obavijaju gotovo pojedinačna vlakna ostavljajući morfologiju viskoznog vlakna u izvornom obliku, te time zadržavaju površinsku strukturu i karakterističnost tekstilne površine nakon tiska u svoj svojoj specifičnosti.

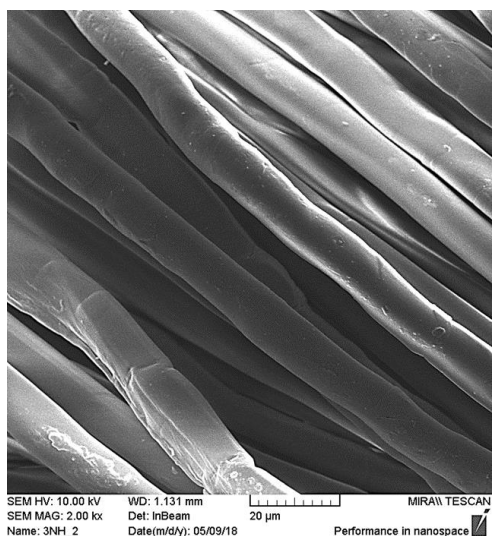
#### Liocelna vlakna



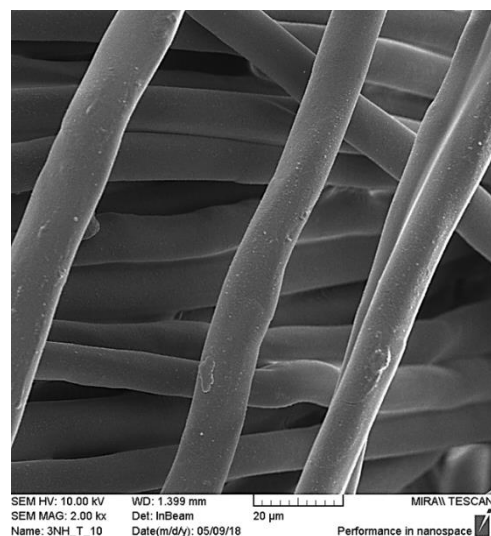
a) N\_200x



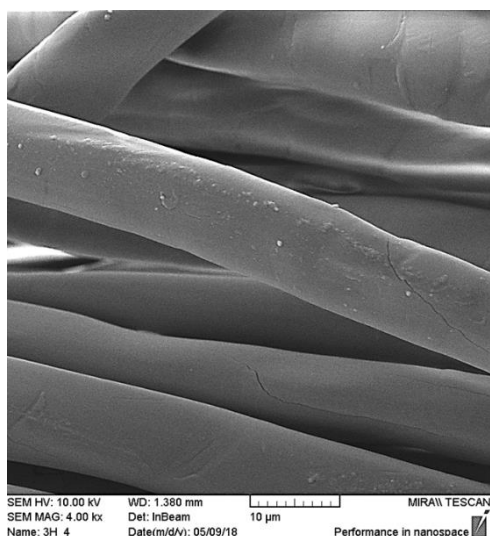
a1) N\_ink jet tisak\_200x



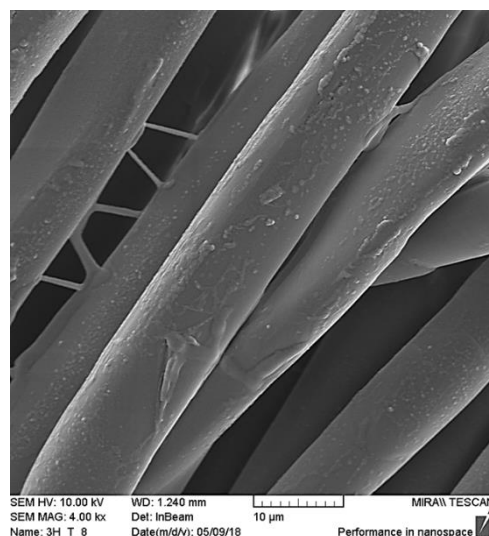
b) N\_1000x



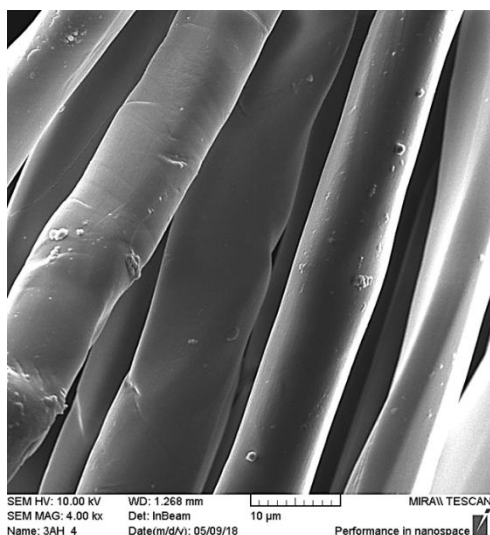
b1) N\_ink jet tisak\_1000x



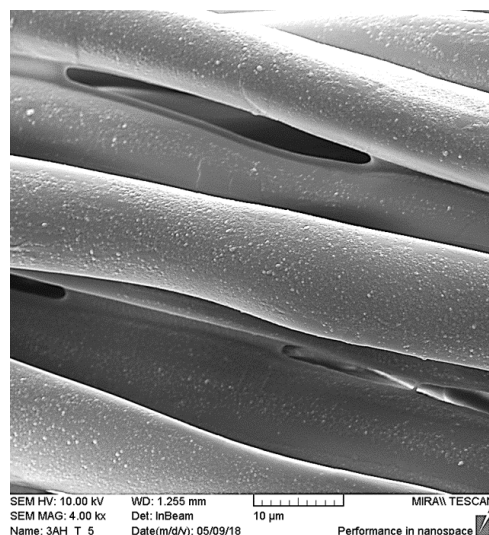
c) O<sub>2</sub>\_2000x



c1) O<sub>2</sub>\_ ink jet tisak \_ 2000x



d) Ar\_4000x



d1) Ar\_ ink jet tisak\_ 4000x

**Slika 20.** SEM snimke liocelnih vlakana prije i nakon obrada plazmom i ink jet tiska: a,b) neobrađeni uzorak, povećanje 200 i 2000x; a1,b1) neobrađeni uzorak + ink jet digitalni tisak, povećanje 200 i 2000x; c) kisikova plazma, povećanje 4000x i c1) kisikova plazma + ink jet tisak, povećanje 4000x; d) argonova plazma, povećanje 4000x, d1) argonova plazma + ink jet tisak, povećanje 4000x.

Kod uzorka pletiva iz liocelnih vlakana (sl.20.) prati se vrlo sličan trend razdiobe i količine pigmenta i veziva po površini liocelnih vlakana usljed predobrade plazmama. Kod liocelnih uzoraka plazma nagriza glatku površinu vlakana koja potom postaje dostupnija za tisak pigmentnom bojom i njenu jednoličnu razdiobu po površini. To se jasno očituje nakon obrade argonovom plazmom koja djeluje fizikalno na ablaciju površine i jače fizikalno „oštećenje“ česticama u plazmi, time površina postaje hrapavija i dostupnija za bolji digitalni otisak (sl. 20.d1).

Općenito se može zaključiti da predobrada argonom plazmom povoljnije utječe na raspodjelu i prekrivenost digitalnog tiska kod ispitivanih uzoraka plativa iz celuloznih vlakana što se očituje u prirodi plina i mehanizmu njegovog djelovanja na promjene površine vlakana [40].

## 6.2. Hidrofilna svojstva - rezultati testa kapi

Rezultati ispitivanja hidrofilnosti uzoraka pamučnih pletiva prije i nakon obrada kisikovom i argonom plazmom prikazani su u tablici 5.

**Tablica 5.** Prikaz rezultata testa kapi za pamučno pletivo

UZORAK	OBRADA	VRIJEME, $t$ [s]
Pamučno pletivo, prstenasta pređa	Sirovi	/
	Ar, 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46 mbar	> 3600
	O <sub>2</sub> , 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46 mbar	> 3600
	O <sub>2</sub> , 500 W, 5 min, protok 50 %, 0,25-0,46 mbar	600
	O <sub>2</sub> , 900 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar	> 3600
	O <sub>2</sub> , 900 W, 5 min, protok 50 %, 0,25-0,46mbar	22

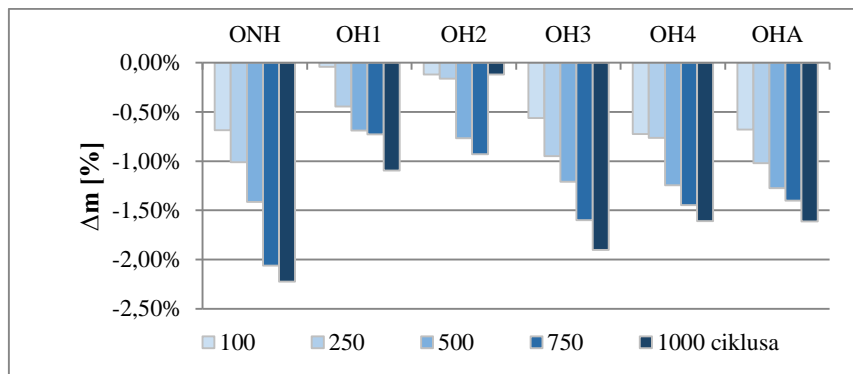
/ - uzorak je hidrofoban

U tablici 5. su prikazani rezultati ispitivanja vremena kvašenja pamučnog pletiva koje je hidrofobno prije obrade plazmom. Iz prikazanih rezultata je vidljivo da je za postizanje hidrofilnosti površine i kratkog vremena kvašenja, odn. upijanja kapi vode potrebno dovoljno dugo vrijeme obrade da očisti površinu vlakana i hidrofobni površinski sloj vlakana pamuka radi postizanja željene razine hidrofilnosti, time i daljnjih procesa obrade/dorade. Prema navedenim rezultatima hidrofilnost je postignuta kod vremena od 5 minuta, pri snazi od 900W i protoku od 200 cm<sup>3</sup>/min.

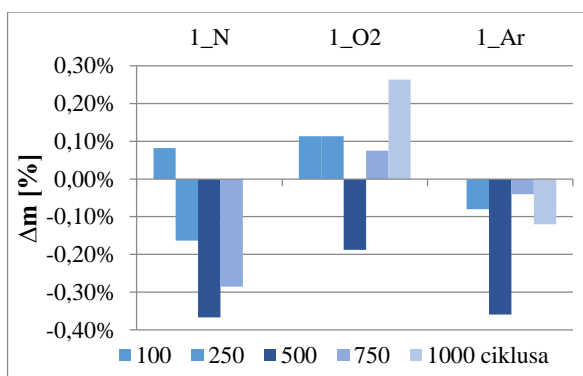
Na uzorcima pletiva od umjetnih celuloznih vlakana (liocel) i regeneriranih celuloznih vlakana (viskoza, modal, mikromodal) nije proveden test kapi jer je površina tih uzoraka pletiva hidrofilna i prije obrade plazmom.

### 6.3 Rezultati ispitivanja svojstva uzoraka na habanje

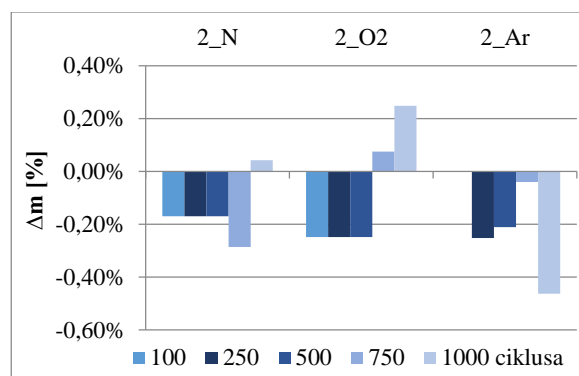
Na slici 21. prikazani su rezultati promjene mase ispitivanih plativa na plavom dijelu otiska nakon definiranih ciklusa habanja.



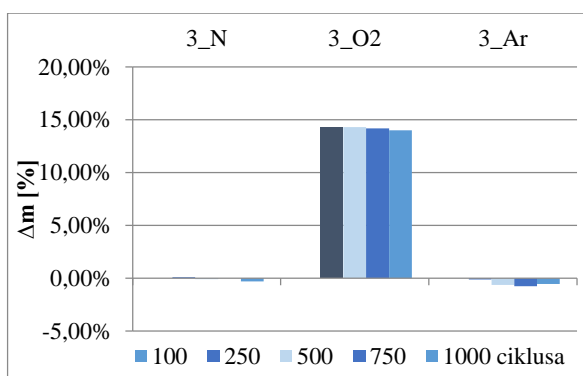
a) pamučno pletivo



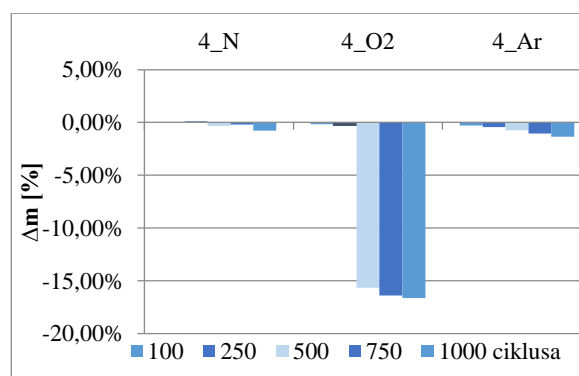
b) pletivo iz viskoznih vlakana (SIRO)



c) pletivo iz viskoznih vlakana (prstenasta)

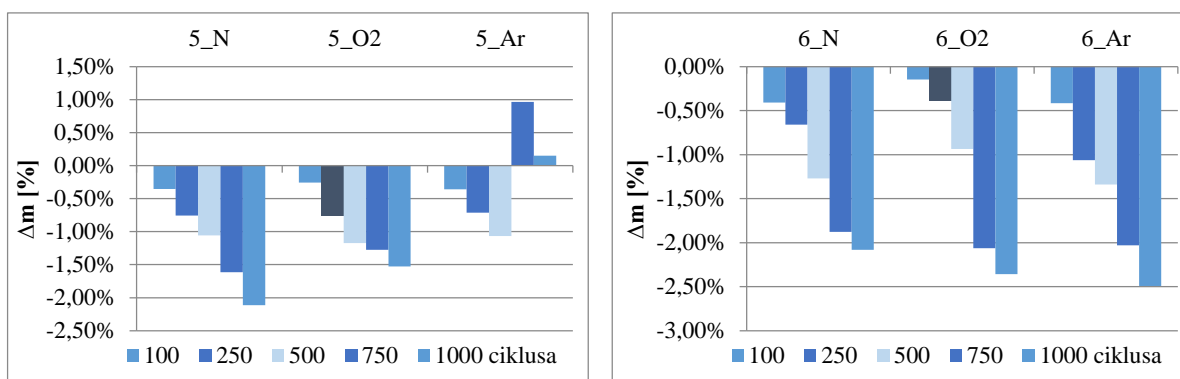


d) pletivo iz liocelnih vlakana



e) pletivo iz mikromodalnih vlakana





f) pletivo iz viskoznih vlakana (air-jet)

g) pletivo iz modalnih vlakana

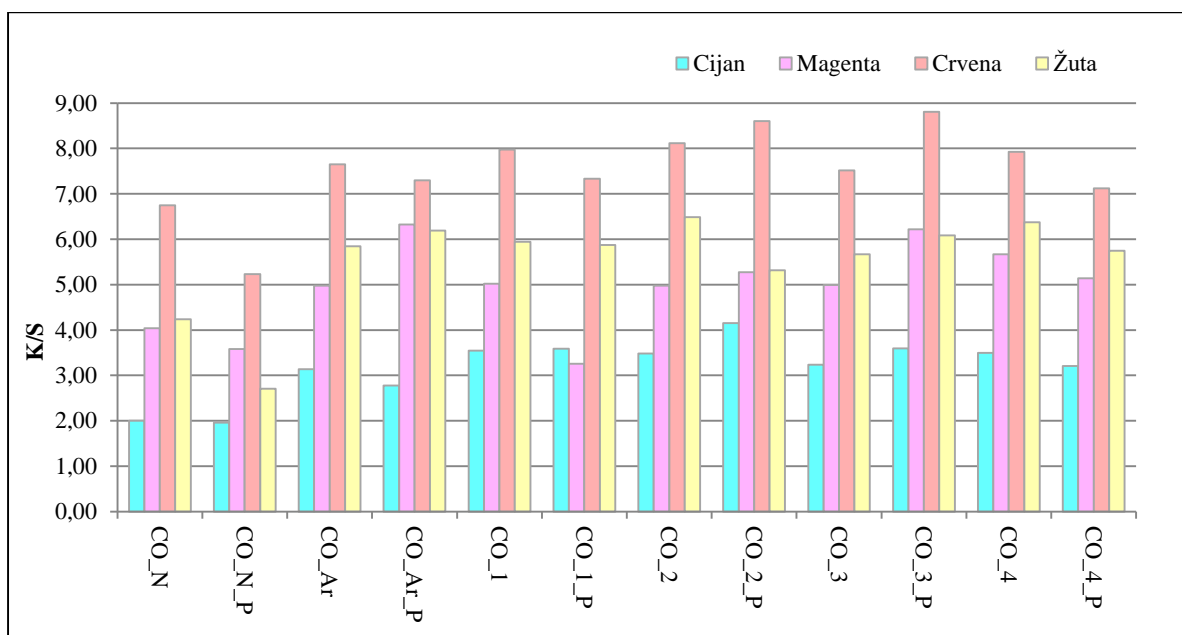
**Slika 21.** Promjene u masi ispitivanih uzoraka pletiva nakon definiranih ciklusa habanja ispitano na plavom dijelu otiska

Temeljem prikazanih rezultata na sl. 21. a) kod uzoraka ovisno o predobradi plazmom pamučnog pletiva, uočava se smanjenje mase nakon postupka nahabavanja od 100 do 1000 ciklusa, do oko 2%. Međutim rezultati kod pletiva od umjetnih i regeneriranih celuloznih vlakana nisu tako jednoznačni. Tako se kod liocelnog pletiva obrađenog kisikovom plazmom masa povećala za oko 10%, dok se kod neobrađenog i Ar obrađenog gotovo ne mijenja sl. 21.d. Uzorci pletiva od air-jet pređe iz mikromodalnih pokazuju značajno smanjenje mase nakon obrade kiskom za oko 15%, dok su kod neobrađenih i Ar plazmom obrađenih uzoraka razlike gotovo nepromijenjene. Uzorci pletiva iz modalnih i viskoznih (air-jet pređa) vlakana pokazuju trend malog smanjenja mase koji se ipak povećava povećanjem broja ciklusa habanja, te je nakon 1000 ciklusa najveći.

Općenito se može donijeti zaključak da kod svih uzoraka pletiva plazma ne utječe značajno na promjene makrostrukture pletiva, te se ne uočava bitnija razlika otpornosti na habanje u ovisnosti o vrsti pređe (prstenasta, air-jet i siro).

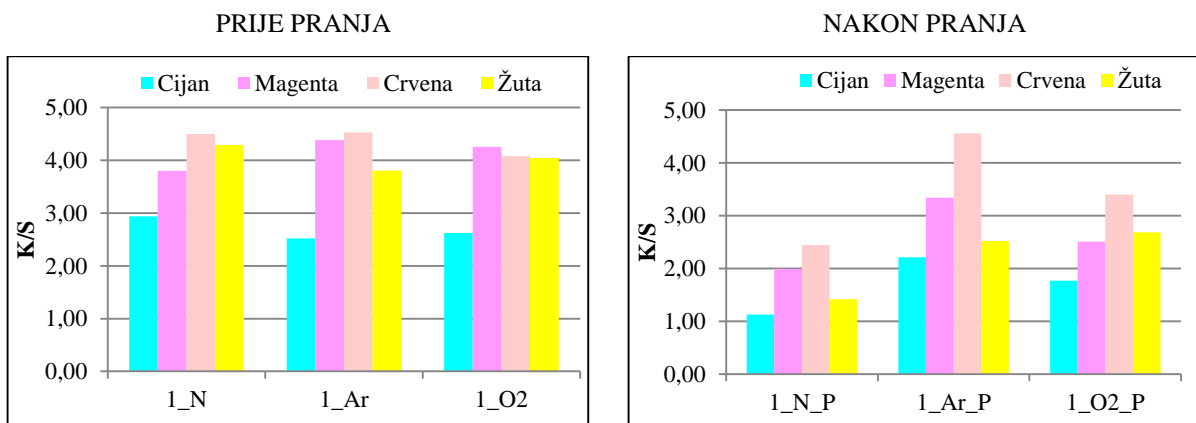
#### 6.4. Rezultati objektivne evaluacije kvalitete boje tiskane površine i postojanosti boje na pletivu primjenom remisijanskog spektrofotometra

U rezultatima prikazanim na sl. 22. prikazane su izračunate K/S vrijednosti za cijan, magentu, crvenu i žutu boju prije i nakon postupka pranja, kod svih ispitivanih uzoraka pletiva. Pored utjecaja pranja, u rezultatima je praćen utjecaj predobrade kiskovom i argonovom plazmom u definiranim uvjetima obrade na dubinu i postojanost otiska (K/S vrijednost) u odnosu na neobrađeni uzorak pletiva. Rezultati su prikazani na sl. 22. posebno za svako pletivo, a oznake uzoraka ovisno o parametrima predobrade plazmom u tab. 3.



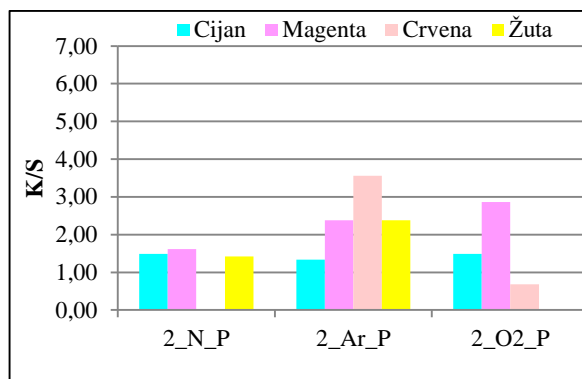
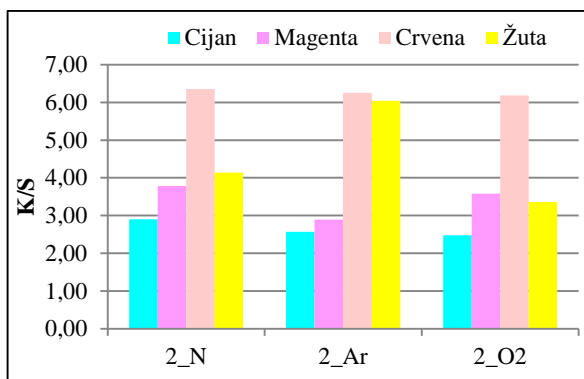
a) pamučno pletivo (prstenasta)

(oznaka uzorka: CO\_N označava neobrađeni uzorak pletiva; a CO\_N\_P – neobrađeni uzorak nakon pranja)

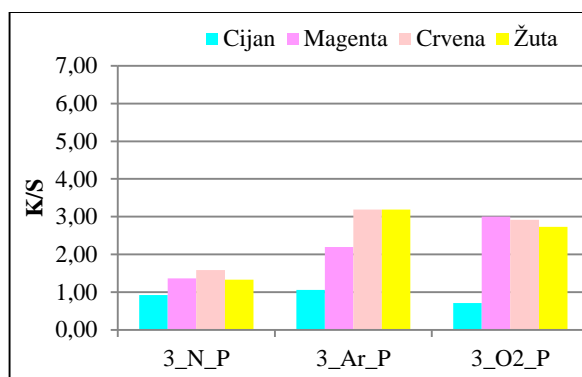
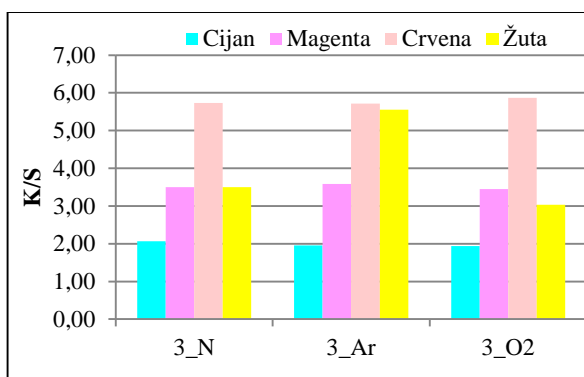


b) pletivo iz viskoznih vlakana (SIRO)

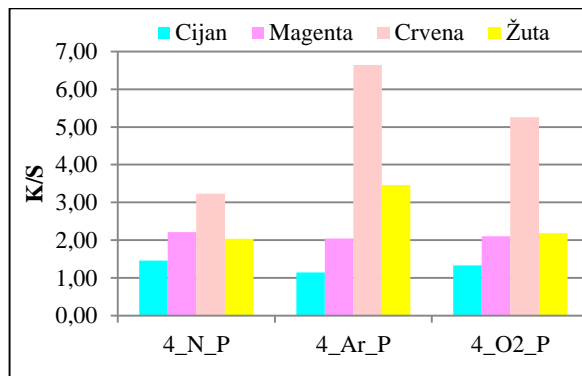
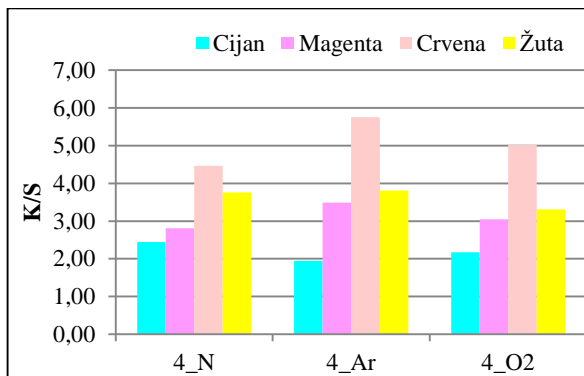




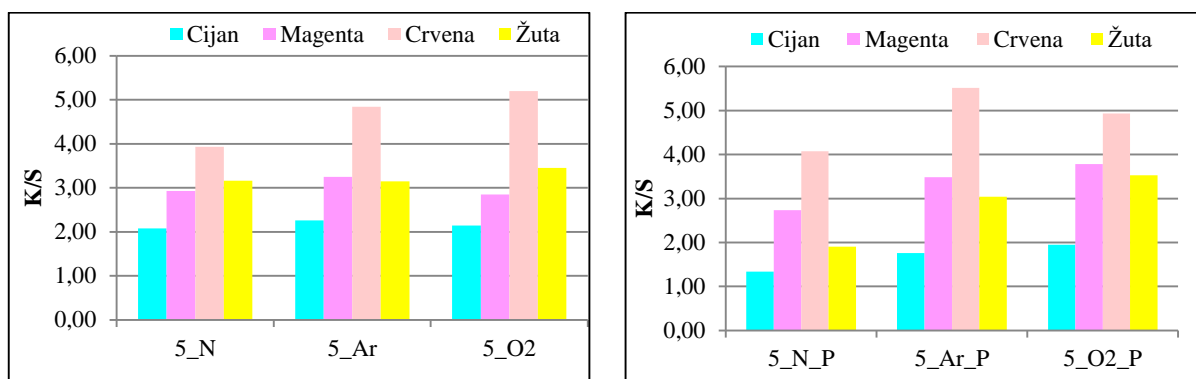
c) pletivo iz viskoznih vlakana (prstenasta)



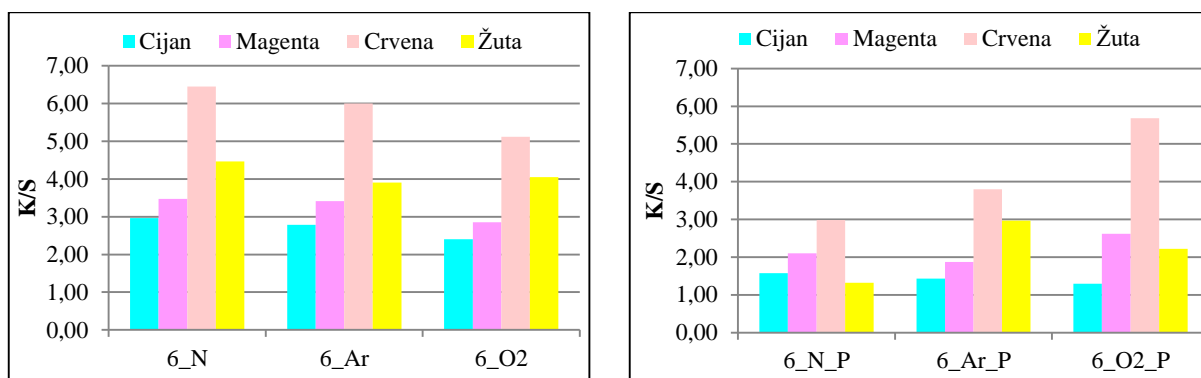
d) pletivo iz liocelnih vlakana (prstenasta)



e) pletivo iz mikromodalnih vlakana (air-jet)



f) pletivo iz viskoznih vlakana (air-jet)



g) pletivo iz modalnih vlakana (air-jet)

**Slika 22.** Promjene boje iskazane kroz K/S vrijednosti prije i nakon postupka pranja, na neobrađenim i predobrađenim uzorcima

Iz rezultata prikazanih na sl. 22. a) može se uočiti da je nakon predobrade kisikovom plazmom dubina obojenja i postojanosti digitalnog otiska, znatno bolja u odnosu na neobrađeni uzorak, ali i uzorak predobrađen argonovom plazmom. Uspoređivajući uzorke prije i nakon pranja (neobrađene i predobrađene kisikovom i argonovom plazmom), možemo uočiti da svi uzorci nakon pranja imaju veću dubinu obojenja i zadržavaju postojanosti.

Uzorci pletiva iz viskoznih vlakana (sl.22. b,c,f) pokazuju smanjenje postojanosti boje i dubinu obojenja nakon predobrada plazmom, te sličan trend ali nejednoznačan uočen je i kod ostalih uzoraka pletiva od umjetnih celuloznih vlakana (sl. 22.d,e.g).

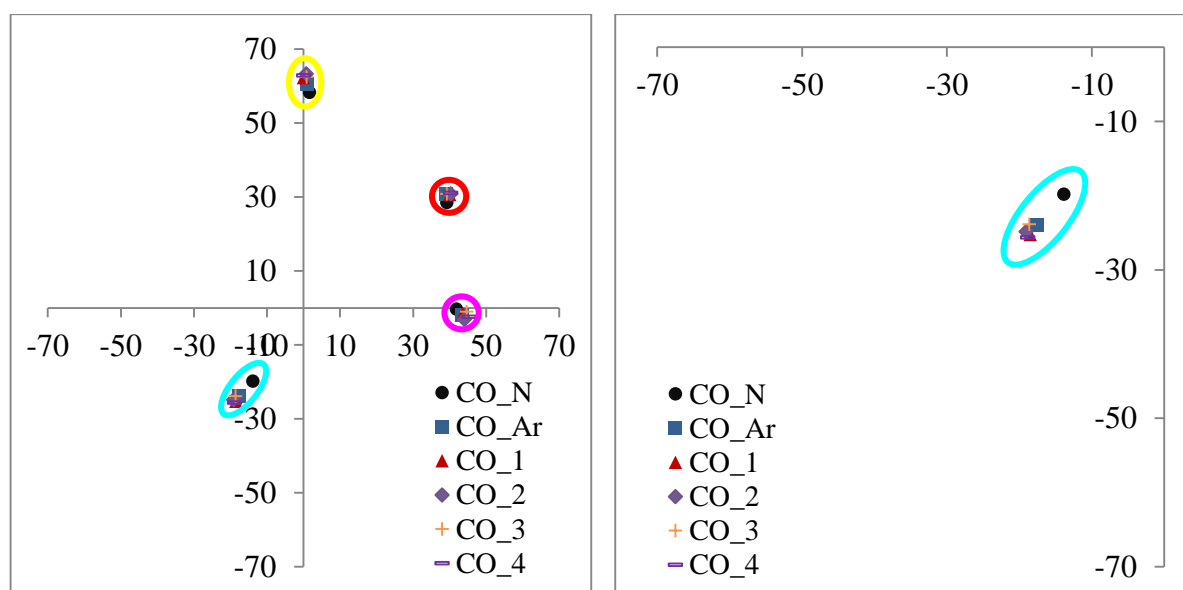
Rezultati uzoraka pletiva iz mikromodalnih vlakana pokazuju porast postojanosti i dubine obojenja kod crvene boje nakon predobrade argonovom plazmom koja se nakon pranja povećava. Uzorci pletiva iz viskoznih vlakana (sl. 22.f) air jet pređa) pokazuju najveći porast K/S vrijednosti nakon obrada plazmom. Nakon pranja uzorci zadržavaju isti trend uz nešto niže

vrijednosti, ali je vidljivo da je plazma osigurala kemijsku i fizikalnu promjenu funkcionalnih skupina i doprinjela stabilnosti povećanja dubine otiska nakon predobrada.

## 6.5. Rezultati objektivne evaluacije kvalitete i postojanosti boje otisnute na pletivu

Na slici 23. i 24. prikazani su rezultati koordinata boja smješteni u  $L^*a^*b^*$  prostoru boje za pamučno iliocelno pletivo. Kako je kod cijana dobiven pomak nakon nekih procesa, dodatnoe je prikazan uvećan prikaz cijan boje. Koloristički paramteri boja na neobrađenim i plazma predobrađenim uzorcima od pamučnih pletiva dati su u tab. 6., gdje su prikazani  $L^*$  – svjetlina,  $a^*$  – koordinata predstavlja crveno – zelenu os,  $b^*$  – koordinata predstavlja žuto – plavu os,  $C^*$  – kromatičnost ili zasićenost boje, te  $h^*$  – ton boje. Pomoću kolorističkih parametara praćena je promjena mjerene boje i to na neobrađenim i plazma predobrađenim uzorcima pamučnih pletiva, u svrhu dokazivanja utjecaja predobrade plazmom na kvalitetu pigmentnog otiska.

### a) Utjecaj plazme na kvalitetu otiska - utjecaj predobrade plazmom

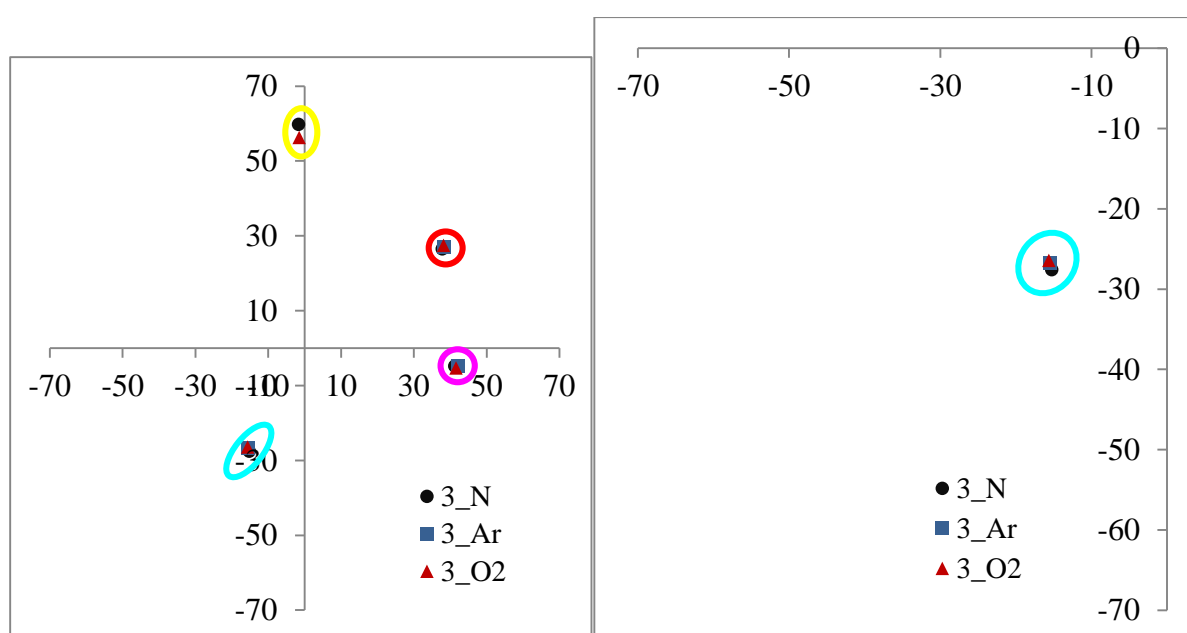


**Slika 23.** Prikaz koordinata a) svih mjenjenih boja i b) cijan boje u  $L^*a^*b^*$  koordinatnom sustavu za pamučno pletivo

**Tablica 6** Koloristički parametri mjenjenih boja na neobrađenim i plazma predobrađenim uzrocima pamučnih pletiva – koordinate boja

Oznaka	Boja	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^*$
CO_N	Cijan	58,32	-13,88	-19,78	24,16	234,94
	Magenta	50,27	41,88	-0,32	41,88	359,56
	Crvena	48,82	39,25	28,54	48,53	36,02

	Žuta	75,32	1,65	58,35	58,37	88,38
CO_Ar	Cijan	54,97	-17,65	-23,96	29,76	233,62
	Magenta	48,19	43,23	-1,76	43,26	357,66
	Crvena	49,05	39,14	30,92	49,88	38,31
	Žuta	72,52	0,91	60,5	60,5	89,13
CO_1	Cijan	54	-18,51	-25,22	31,29	233,73
	Magenta	48,27	43,6	-1,52	43,62	358,01
	Crvena	48,28	40,06	30,72	50,48	37,48
	Žuta	73,13	0,02	62,3	62,3	89,98
CO_2	Cijan	54,53	-19,1	-24,85	31,34	232,46
	Magenta	48,75	44,02	-3,03	44,13	356,07
	Crvena	48,15	40,26	30,92	50,76	37,53
	Žuta	72,54	0,76	63,36	63,36	89,31
CO_3	Cijan	54,98	-18,64	-23,84	30,26	231,98
	Magenta	48,75	44,67	-1,01	44,68	358,71
	Crvena	49,37	39,25	30,91	49,96	38,22
	Žuta	74,07	0,89	62,51	62,51	89,18
CO_4	Cijan	54,65	-18,87	-25,62	31,82	233,63
	Magenta	47,34	45,26	-2,37	45,32	357
	Crvena	48,66	40,31	31,11	50,92	37,66
	Žuta	72,21	0,11	62,9	62,9	89,9



**Slika 24.** Prikaz koordinata a) svih mjerenih boja i b) cijan boje u  $L^*a^*b^*$  koordinatnom sustavu za pletivo iz liocelnih vlakana

**Tablica 7.** Koloristički parametri mjerenih boja na neobrađenim i plazma predobrađenim uzrocima pletiva iz liocelnih vlakana – koordinate boja

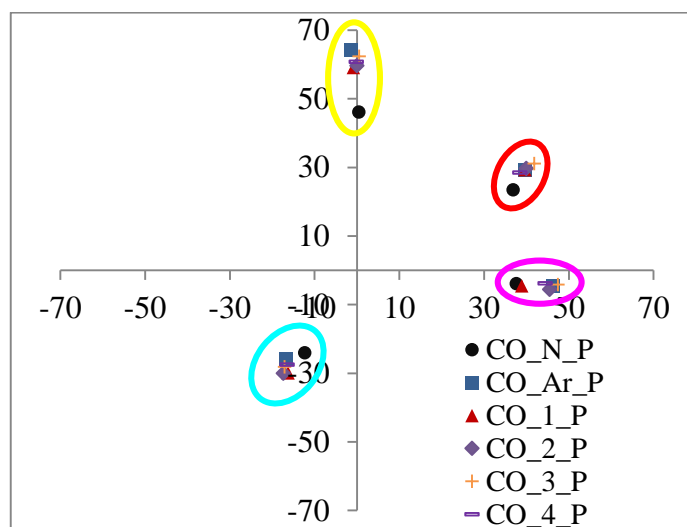
Uzorak	Boja	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^*$
3_N	Cijan	61,32	-15,24	-27,57	31,5	241,06
	Mangeta	52,09	41,23	-4,82	41,51	353,33
	Crvena	50,17	37,83	26,53	46,21	35,04
	Žuta	78,53	-1,62	59,79	59,81	91,55
3_Ar	Cijan	62,18	-15,52	-26,73	30,91	239,86
	Mangeta	51,94	42,25	-4,88	42,53	353,42
	Crvena	50,44	38,13	27,14	46,8	35,44
3_O2	Cijan	62,31	-15,62	-26,42	30,69	239,4
	Mangeta	52,40	41,63	-5,31	41,96	352,73
	Crvena	50,39	38,2	27,47	47,05	35,71
	Žuta	78,64	-1,46	56,28	56,29	91,48

Iz dobivenih rezultata (tab. 6. i 7.; sl. 23. i sl. 24.) jasno se uočava da je predobrada kisikovom i argonovom plazmom na uzorcima pletiva od pamučnih i liocelnih vlakana dala jako pozitivan utjecaj u smislu poboljšanja tonova mjerenih boja. Ako uspoređujemo pletivo od pamučnog vlakna i to za neobrađeni i uzorak predobrađen argonovom plazmom jasno je vidljiva, promjena svjetline boje ( $L^*$ ) i to kod cijan boje - neobrađeni uzorak je imao svjetlinu  $L^*(cijan)$  58,32 dok je taj istikod tog uzorka nakon predobrade argonovom plazmom svjetlina smanjena na  $L^*(cijan)$  54,97. Iz čega možemo zaključiti da predobrada plazmom ima pozitivan učinak na digitalni otisak, tj. daje dublji ton boja. Što se tiče zasićenosti ( $C^*$ ) i tona boje ( $h^*$ ) usporedbom neobrađenog i plazma predobrađenog uzorka uočeno je pozitivno djelovanje plazme (npr. kroma kod neobrađenog uzorka od pamučnog vlakna  $C^*(cijan)$  iznosi 24,16 a nakon predobrade argonovm plazmom  $C^*(cijan)$  iznosi 29,76. Kod uzoraka pletiva iz liocelnih vlakana prikazanih na sl. 24. i tablici 7. uočene su manje promjene između neobrađenih i plazma predobrađenih uzoraka, nego kod kod pletiva iz pamučnih vlakana. Nadalje, kod neobrađenog uzorka svjetlina  $L^*(mangenta)$  iznosila je 52,09 dok je nakon predobrade argonovom plazmom iznosila 51,94, a na uzorcima predobrađenim kisikovom plazmom 52,40. Rezultati zasićenosti i tona boja daju isto pozitivne učinke. Iz datih usporedbi možemo zaključiti kako je predobrada

plazmom ima pozitivan učinak kod svih pletiva, pri čemu su bolji rezultati dobiveni kod pletiva iz pamučnih vlakana i to predobrađom argonom plazmom.

*b) Utjecaj plazme na postojanost tiska nakon procesa pranja*

Na sl. 25. prikazani su rezultati mjerenja grafički smještajem uzoraka u  $L^*a^*b^*$  prostoru boje pamučnog pletiva nakon procesa pranja. Data je usporedba uzoraka pletiva nakon 3 uzastopna pranja. U tablici 8. navedeni su koloristički parametri i oznake neobrađenih i plazma predobrađenim uzorcima (nakon 3 pranja). Praćene su promjene na uzorcima neobrađenog pamuka nakon pranja, u svrhu određivanja postojanosti digitalnog otiska, te kod uzoraka uz predobrade kisikovom/argonovom plazmom radi utvrđivanja promjena u postojanosti i karakteristikama boja.



**Slika 25.** Prikaz koordinata svih mjerenih boja u  $L^*a^*b^*$  koordinatnom sustavu za pamučno pletivo nakon procesa pranja

**Tablica 8.** Koloristički parametri mjerenih boja na neobrađenim i plazma predobrađenim uzorcima pamučnog pletiva nakon pranja – koordinate boja

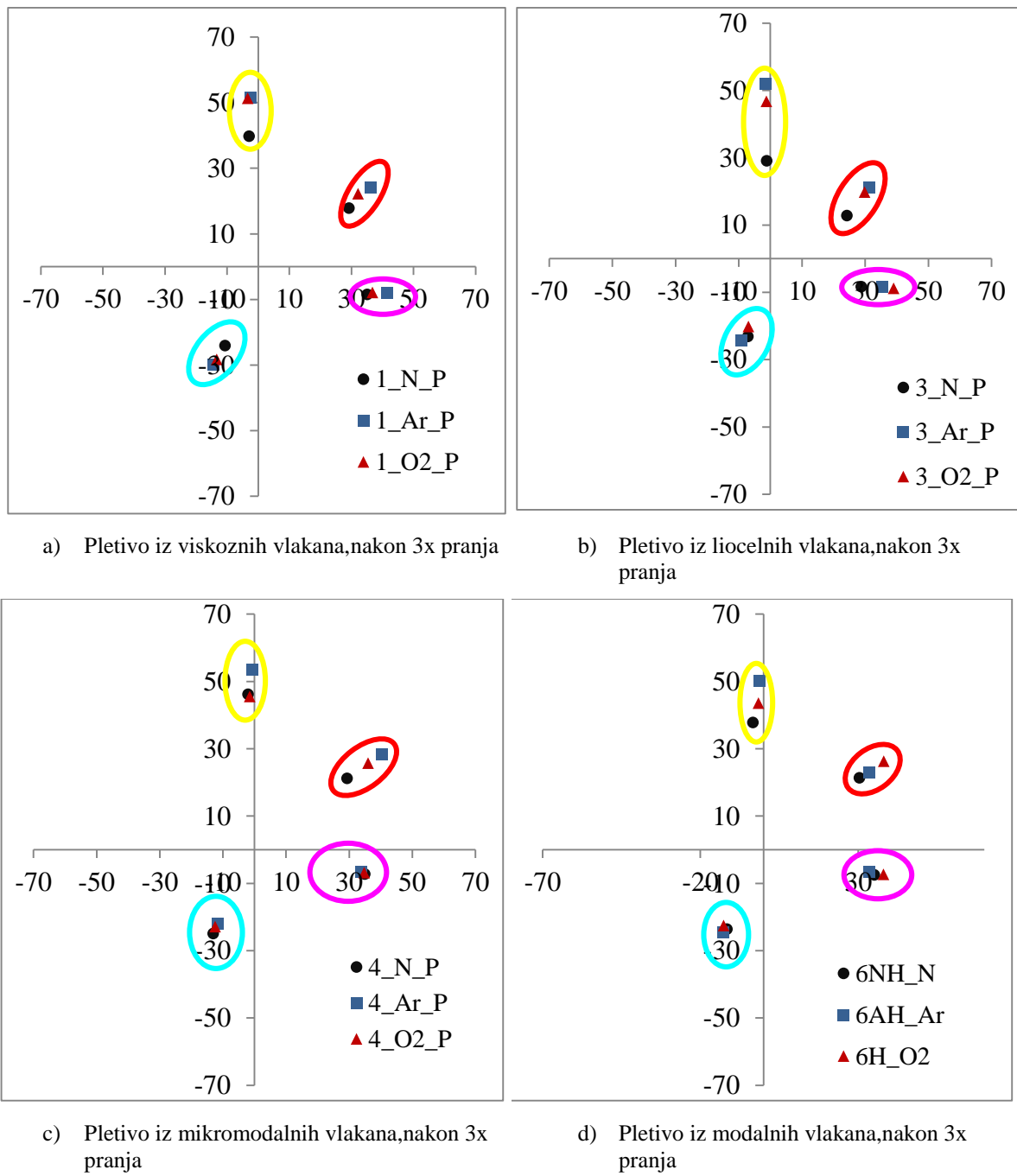
Oznaka	Uzorak	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^*$
CO_N_P	Cijan	59,25	-12,4	-24,04	27,05	242,71
	Mangeta	50,14	37,55	-3,89	37,75	354,08
	Crvena	49,1	36,82	23,43	43,64	32,47
	Žuta	74,61	0,38	46,07	46,07	89,53
CO_Ar_P	Cijan	57	-16,75	-25,71	30,69	236,91
	Mangeta	46,08	46,26	-4,68	46,5	354,23

	Crvena	48,23	39,56	29,12	49,12	36,35
	Žuta	73,54	-1,3	64,31	64,32	91,15
CO_1_P	Cijan	54,52	-16,29	-29,91	34,06	241,44
	Mangeta	52,41	38,82	-4,51	39,08	353,38
	Crvena	48,34	39,61	29,33	49,29	36,51
	Žuta	71,47	-0,88	59,07	59,08	90,86
CO_2_P	Cijan	53,01	-17,44	-30,03	34,73	239,86
	Mangeta	48,18	45,42	-5,54	45,76	353,05
	Crvena	46,35	39,92	29,67	49,74	36,63
	Žuta	72,92	-0,09	59,6	59,6	90,09
CO_3_P	Cijan	54,19	-17,13	-28,13	32,93	238,66
	Mangeta	46,59	47,39	-4,16	47,58	354,99
	Crvena	46,85	41,77	31,08	52,06	36,65
	Žuta	72,83	0,49	62,38	62,38	89,55
CO_4_P	Cijan	55,35	-16,54	-27,54	32,13	239,01
	Mangeta	47,94	44,39	-3,85	44,56	355,05
	Crvena	48,33	38,42	28,52	47,85	36,59
	Žuta	72,85	-0,21	60,75	60,75	90,2

Pri usporedbi pletiva iz pamučnih vlakana prije pranja (tab.7) i nakon pranja (tab.8) uzorci pletiva iz pamučnih vlakana nakon pranja pokazuju veću svjetlinu ( $L^*$ ) i ton ( $h$ ), dok se kromatičnost/zasićenost boja ( $C^*$ ) minimalno povećala. Kod neobrađenog pamuka prije i nakon pranja uočene su promjene kod tona boje ( $h^*$ ), što bi značilo da nakon 3 pranja uzorka boja je posvijetlila, isto tako kod  $a^*$  i  $b^*$  koordinata najizraženije promjene su uočene kod cijan boje i to po  $b^*$  koordinati, koja je prije pranja iznosila -19,78, a nakon 3 pranja -24,04. Kod predobrade argonovom plazmom uočene se promjene u tonu i zasićenosti boja, dok je kod preostalih uzoraka pletiva iz pamučnih vlakana CO\_1, CO\_2, CO\_3 koji su predobrađeni kisikovom plazmom uočeno minimalno povećanje svjetline i tona boje. Prema dobivenim rezultatima možemo zaključiti da je kod pletiva iz pamučnih vlakana povoljnija predobrada kisikovom plazmom.

Kao i kod prethodnih rezultata u tab. 9. i na sl. 26. prikazane su boje smještene u prostoru boja, te su navedene njihove spektralne karakteristike – svjetlina, ton, kromatičnost i kordinate boja, za uzorke viskoznih, liocelnih, mikromodalnih i modalnih pletiva. Iz navedenih rezultata

vidljive su promjene nakon pranja koje se odražavaju kroz navedene karakteristike pojedine boje.



**Slika 26.** Prikaz koordinata a) svih mjerenih boja i b) cijan boje u  $L^*a^*b^*$  koordinatnom sustavu za odabrane uzorke pletiva



**Tablica 9.** Koloristički parametri mjerenih boja na neobrađenim i plazma predobrađenim uzrocima pletiva nakon pranja – koordinate boja

Oznaka	Uzorak	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$h^*$
1_N_P	Cijan	67,09	-10,64	-24,05	26,29	246,13
	Mangeta	58,41	35,14	-8,45	36,14	346,48
	Crvena	56,51	29,24	17,87	34,27	31,43
	Žuta	79,48	-2,96	39,84	39,95	94,25
1_Ar_P	Cijan	60,6	-14,33	-29,8	33,06	244,32
	Mangeta	52,94	41,56	-8,08	42,34	348,99
	Crvena	51,18	36,17	24,01	43,42	33,58
	Žuta	77,47	-2,28	51,45	51,5	92,54
1_O <sub>2</sub> _P	Cijan	62,9	-13,3	-28,2	31,18	244,75
	Mangeta	55,57	36,8	-7,82	37,63	348
	Crvena	54,73	32,17	22,24	39,11	34,66
	Žuta	77,59	-3,4	51,34	51,45	93,79
3_N_P	Cijan	67,97	-7,17	-23,05	24,14	252,73
	Mangeta	61,71	28,72	-8,25	29,89	343,97
	Crvena	61,44	24,24	12,87	27,45	27,95
	Žuta	81,22	-1,16	29,12	29,14	92,28
3_Ar_P	Cijan	67,3	-9,21	-24,31	26	249,25
	Mangeta	56,71	35,48	-8,33	36,44	346,78
	Crvena	55,4	31,3	21,04	37,71	33,91
	Žuta	77,76	-1,63	51,97	52	91,8
3_O <sub>2</sub> _P	Cijan	70,81	-6,99	-20,13	21,31	250,84
	Mangeta	53,35	39,01	-8,79	39,98	347,3
	Crvena	56,17	29,82	19,88	35,84	33,69
	Žuta	77,63	-1,3	46,78	46,8	91,59
4N_P	Cijan	64,7	-13,05	-24,89	28,1	242,34
	Mangeta	56,89	34,94	-7,21	35,68	348,34
	Crvena	54,99	29,35	21,25	36,24	35,91
	Žuta	78,34	-2,03	46,19	46,24	92,52
4_Ar_P	Cijan	66,51	-11,48	-21,98	24,8	242,42
	Mangeta	57,61	33,8	-6,66	34,45	348,86
	Crvena	48,82	40,27	28,42	49,29	35,22
	Žuta	74,82	-0,57	53,53	53,53	90,61

4_O <sub>2</sub> _P	Cijan	65,06	-12,46	-22,84	26,02	241,39
	Mangeta	57,53	34,73	-6,78	35,39	348,96
	Crvena	50,76	36,03	25,77	44,3	35,57
	Žuta	77,85	-1,53	45,53	45,55	91,93
6_N_P	Cijan	62,34	-11,63	-23,58	26,29	243,74
	Mangeta	57,91	35,09	-7,5	35,88	347,94
	Crvena	56,3	30,34	21,36	37,11	35,15
	Žuta	80,12	-3,36	37,82	37,97	95,08
6_Ar_P	Cijan	64,59	-12,77	-24,55	27,67	242,52
	Mangeta	58,9	33,48	-6,58	34,12	348,88
	Crvena	53,43	33,4	23,04	40,58	34,6
	Žuta	75,15	-1,35	50,26	50,28	91,54
6_O <sub>2</sub> _P	Cijan	65,5	-12,68	-22,55	25,87	240,64
	Mangeta	55,42	37,94	-7,28	38,63	349,14
	Crvena	49,81	38,08	26,3	46,28	34,63
	Žuta	76,63	-1,65	43,58	43,61	92,17

U tablici 9. i na sl. 26. prikazani su rezultati uzoraka pletiva iz viskoznih, liocelnih, mikromodalnih i modalnih vlakana. Uspoređujući pletiva iz viskoznih vlakana prije i nakon pranja i to kod neobrađenog uzorka vide se uočljive promjene kod svjetline koja se povećava u odnosu na neoprani uzorak, npr. svjetlina crvene boje prije pranja iznosila je 48,97 a nakon pranja uzorka 56,51. Isto tako velika je promjena u zasićenosti boje uzorka nakon pranja - zasićenost boje se smanjila. Kod ostalih neobrađenih uzoraka prati se isti trend.

Ako gledamo preostale uzorke koji su predobrađeni kisikovom i argonovom plazmom, veće promjene su uočene kod uzoraka koji su predobrađeni kisikovom plazmom, tj. može se zaključiti da uzorci koji su obrađeni argonovom plazmom pokazuju manje promjena u usporedbi s kisikovom plazmom.

## 6.6. Iskazivanje ukupne razlike u boji (dE) prema CIE 76 i CMC sustavima

U tablici 10. je prikazana ukupna razlika u boji kod neobrađenih i predobrađenih pamučnih pletiva, dok tab.11. prikazuje ukupnu razliku u boji kod neobrađenih i predobrađenih viskoznih, liocelnih, mikromodalnih i modalnih pletiva. Ukupna razlika je prikazana u dvjema vrstama standardnih formula ; dE(CMC) i de (CIE). U tab. 12. i 13. prikazane su ukupne razlike u boji izračunate nakon pranja uzoraka.

**Tablica 10.** Ukupna razlika u boji (dE) kod neobrađenih i plazmom predobrađenih pamučnih pletiva

Uzorak	Boja	dE (CMC)	dE (CIE)
CO_Ar	Cijan	<b>3,44</b>	<b>6,55</b>
	Mangeta	1,41	<b>2,87</b>
	Crvena	1,68	<b>2,40</b>
	Žuta	1,40	<b>3,60</b>
CO_1	Cijan	<b>4,37</b>	<b>8,36</b>
	Mangeta	1,37	<b>2,89</b>
	Crvena	1,30	<b>2,38</b>
	Žuta	1,96	<b>4,80</b>
CO_2	Cijan	<b>4,38</b>	<b>8,21</b>
	Mangeta	1,99	<b>3,77</b>
	Crvena	1,41	<b>2,67</b>
	Žuta	2,19	<b>5,80</b>
CO_3	Cijan	<b>3,82</b>	<b>7,09</b>
	Mangeta	1,43	<b>3,25</b>
	Crvena	1,65	<b>2,43</b>
	Žuta	1,66	<b>4,41</b>
CO_4	Cijan	<b>4,54</b>	<b>8,52</b>
	Mangeta	<b>2,31</b>	<b>4,92</b>
	Crvena	1,49	<b>2,79</b>
	Žuta	<b>2,26</b>	<b>5,73</b>

**Tablica 11.** Ukupna razlika u boji (dE) kod neobrađenih i plazmom predobrađenih uzoraka pletiva

Uzorak	Boja	dE (CMC)	dE (CIE)	Uzorak	Boja	dE (CMC)	dE (CIE)
1_Ar	Cijan	1,12	<b>2,48</b>	4_Ar	Cijan	1,67	<b>3,59</b>
	Mangeta	1,19	<b>2,82</b>		Mangeta	1,77	<b>3,81</b>
	Crvena	0,99	1,30		Crvena	<b>2,22</b>	<b>5,21</b>
	Žuta	1,57	<b>4,42</b>		Žuta	0,62	1,39
1_O <sub>2</sub>	Cijan	0,70	1,56	4_O <sub>2</sub>	Cijan	1,10	<b>2,33</b>
	Mangeta	0,99	<b>2,34</b>		Mangeta	0,78	1,66
	Crvena	0,73	1,62		Crvena	1,24	<b>2,75</b>
	Žuta	1,27	<b>3,61</b>		Žuta	1,18	<b>3,10</b>
2_Ar	Cijan	0,78	1,75	5_Ar	Cijan	0,66	1,37
	Mangeta	1,86	<b>4,42</b>		Mangeta	0,88	1,99
	Crvena	1,18	1,58		Crvena	1,91	<b>4,18</b>
	Žuta	0,00	0,00		Žuta	0,59	0,95
2_O <sub>2</sub>	Cijan	1,06	<b>2,34</b>	5_O <sub>2</sub>	Cijan	0,39	0,86
	Mangeta	0,79	1,75		Mangeta	1,00	1,66
	Crvena	1,36	1,77		Crvena	1,84	<b>4,24</b>
	Žuta	1,07	<b>2,96</b>		Žuta	0,62	1,41
3_Ar	Cijan	0,65	1,23	6_Ar	Cijan	0,79	1,68
	Mangeta	0,44	1,03		Mangeta	0,70	1,42
	Crvena	0,38	0,73		Crvena	0,73	1,65
	Žuta	0,00	0,00		Žuta	1,33	<b>3,53</b>
3_O <sub>2</sub>	Cijan	0,85	1,56	6_O <sub>2</sub>	Cijan	0,86	1,95
	Mangeta	0,35	0,70		Mangeta	1,18	<b>2,67</b>
	Crvena	0,57	1,03		Crvena	1,19	<b>2,63</b>
	Žuta	1,27	<b>3,52</b>		Žuta	0,32	0,81

Provedena je objektivna evaluacija kvalitete boje tiskane površine i postojanosti boje na pletivu uz primjenu remisijskog spektrofotometra DataColorSpectra Flash SF+600. Potrebno je naglasiti da je objektivno vrednovanje razlika u boji, u svrhu procjene postojanosti na pranje kao parametra kvalitete otiska, provedeno prema dvije standardne formule CIE sustava – CIE76 i CMC(l:c). CIE 76 formula izabrana je zbog svoje univerzalnosti, a CMC (l:c) formula zbog toga što je propisana ISO standardom za objektivno vrednovanje razlika u boji u području tekstila. Prema dobivenim rezultatima uočena je značajna razlika između obrađenih i neobrađenih uzoraka, pri čemu su naglašene značajne razlike (iznad 2) kojima se potvrđuju sva

razmatranja u prethodnim analizama postojanosti i dubine obojenja nakon tiska.. Pritom su naizraženije promjene dobivene kod cijan boje (za pamuk) izračunate prema CIE sustavu i koje se nakon predobrada dodatno povećavaju, što znači da su promjene boje između neobrađenih i predobrađenih uzoraka izražene. Isti trend se zadržava i kod svih ostalih ispitivanih uzoraka, tab. 11.

Kao jedan od razloga tako dobivenih rezultata je da predobrada plazmom omogućava dublju ugradnju polimernog filma unutar pletiva, što rezultira s čvršćim i stabilnijim vezama pigmenata s vlaknastim supstratom, a time dolazi i do povećanja aktivne površine za vezanje pigmenata.

**Tablica 12.** Ukupna razlika u boji (dE) kod neobrađenih i plazmom predobrađenih pamučnih pletiva – izračunata za proces pranja

Uzorak	Boja	dE (CMC)	dE (CIE)
CO_N	Cijan	<b>3,17</b>	<b>4,61</b>
	Mangeta	<b>2,92</b>	<b>5,61</b>
	Crvena	<b>3,01</b>	<b>5,67</b>
	Žuta	<b>4,53</b>	<b>12,36</b>
CO_Ar	Cijan	1,58	<b>2,83</b>
	Mangeta	<b>2,32</b>	<b>4,71</b>
	Crvena	1,47	<b>2,03</b>
	Žuta	1,96	<b>4,52</b>
CO_1	Cijan	<b>3,31</b>	<b>5,22</b>
	Mangeta	<b>3,36</b>	<b>6,99</b>
	Crvena	0,82	1,46
	Žuta	1,42	<b>3,74</b>
CO_2	Cijan	<b>3,41</b>	<b>5,65</b>
	Mangeta	1,57	<b>2,93</b>
	Crvena	1,13	<b>2,21</b>
	Žuta	1,42	<b>3,87</b>
CO_3	Cijan	<b>2,89</b>	<b>4,61</b>
	Mangeta	<b>2,36</b>	<b>4,69</b>
	Crvena	1,83	<b>3,57</b>
	Žuta	0,53	1,31
CO_4	Cijan	<b>2,07</b>	<b>3,10</b>
	Mangeta	0,99	1,81
	Crvena	1,41	<b>3,22</b>
	Žuta	0,82	<b>2,27</b>

**Tablica 13.** Ukupna razlika u boji (dE) kod neobrađenih i plazmom predobrađenih uzoraka pletiva – izračunata za proces pranja

Uzorak	Boja	dE (CMC)	dE (CIE)	Uzorak	Boja	dE (CMC)	dE (CIE)	Uzorak	Boja	dE (CMC)	dE (CIE)
1_N	Cijan	<b>6,11</b>	<b>13,49</b>	3_N	Cijan	<b>5,99</b>	<b>11,39</b>	5_N	Cijan	<b>3,02</b>	<b>6,24</b>
	Mangeta	<b>4,65</b>	<b>10,36</b>		Mangeta	<b>7,41</b>	<b>16,14</b>		Mangeta	1,02	1,75
	Crvena	<b>7,82</b>	<b>18,67</b>		Crvena	<b>9,85</b>	<b>22,32</b>		Crvena	1,11	1,96
	Žuta	<b>8,57</b>	<b>24,37</b>		Žuta	<b>11,09</b>	<b>30,79</b>		Žuta	<b>4,21</b>	<b>11,06</b>
1_Ar	Cijan	1,89	<b>3,08</b>	3_Ar	Cijan	<b>4,58</b>	<b>8,48</b>	5_Ar	Cijan	<b>2,16</b>	<b>3,75</b>
	Mangeta	<b>2,07</b>	<b>4,67</b>		Mangeta	<b>4,29</b>	<b>8,98</b>		Mangeta	1,43	3,19
	Crvena	<b>3,28</b>	<b>8,26</b>		Crvena	<b>4,39</b>	<b>10,42</b>		Crvena	1,66	3,25
	Žuta	<b>3,05</b>	<b>8,46</b>		Žuta	0,00	0,00		Žuta	1,57	3,87
1_O <sub>2</sub>	Cijan	<b>2,92</b>	<b>5,86</b>	3_O <sub>2</sub>	Cijan	<b>6,81</b>	<b>13,65</b>	5_O <sub>2</sub>	Cijan	<b>2,12</b>	<b>3,15</b>
	Mangeta	<b>4,10</b>	<b>9,53</b>		Mangeta	<b>2,48</b>	<b>4,46</b>		Mangeta	<b>2,63</b>	<b>5,51</b>
	Crvena	<b>4,85</b>	<b>11,87</b>		Crvena	<b>5,34</b>	<b>12,70</b>		Crvena	1,35	1,73
	Žuta	<b>3,55</b>	<b>9,59</b>		Žuta	<b>3,53</b>	<b>9,54</b>		Žuta	0,77	1,95
2_N	Cijan	<b>4,65</b>	<b>9,97</b>	4_N	Cijan	<b>3,27</b>	<b>7,10</b>	6_N	Cijan	<b>4,65</b>	<b>10,02</b>
	Mangeta	<b>6,37</b>	<b>14,91</b>		Mangeta	<b>2,01</b>	<b>4,17</b>		Mangeta	<b>3,59</b>	<b>7,96</b>
	Crvena	0,00	0,00		Crvena	<b>2,57</b>	<b>6,00</b>		Crvena	<b>5,31</b>	<b>12,66</b>
	Žuta	<b>7,57</b>	<b>21,00</b>		Žuta	<b>4,61</b>	<b>12,72</b>		Žuta	<b>8,58</b>	<b>23,87</b>
2_Ar	Cijan	<b>4,93</b>	<b>10,86</b>	4_Ar	Cijan	<b>3,49</b>	<b>7,33</b>	6_Ar	Cijan	<b>4,02</b>	<b>8,78</b>
	Mangeta	<b>2,03</b>	<b>4,28</b>		Mangeta	<b>4,14</b>	<b>9,13</b>		Mangeta	<b>4,24</b>	<b>9,37</b>
	Crvena	<b>4,27</b>	<b>10,40</b>		Crvena	1,68	<b>3,54</b>		Crvena	<b>2,90</b>	<b>6,74</b>
	Žuta	0,00	0,00		Žuta	1,85	<b>4,93</b>		Žuta	<b>2,83</b>	<b>7,75</b>
2_O <sub>2</sub>	Cijan	<b>3,35</b>	<b>7,09</b>	4_O <sub>2</sub>	Cijan	<b>3,19</b>	<b>6,89</b>	6_O <sub>2</sub>	Cijan	<b>4,00</b>	<b>8,73</b>
	Mangeta	<b>2,22</b>	<b>4,38</b>		Mangeta	<b>2,87</b>	<b>6,25</b>		Mangeta	1,56	<b>2,66</b>
	Crvena	1,09	<b>2,72</b>		Crvena	0,47	0,97		Crvena	1,68	<b>3,07</b>
	Žuta	0,00	0,00		Žuta	<b>3,85</b>	<b>10,37</b>		Žuta	<b>5,29</b>	<b>14,50</b>

U tab. 12. i 13. prikazani su rezultati analize ukupne razlike u boji (dE) pranih i neopranih uzoraka otisnutih digitalnim otiskom prema dva različita sustava definiranja razlike u boji, CIE i CMC. Uočeno je da su niže vrijednosti ukupne razlike u boji izmjerne kod svih uzoraka i to prema CMC jednadžbi. Ako se gledaju ukupne razlike u boji izmjerene kod svih uzoraka prema CIE sustavu definiranja, uočava se porast svih vrijednosti. Kod uzorka pletiva iz pamučnih vlakana najveća promjena je dobivena kod žute boje i to kod neobrađenog uzorka. Kod pamučnih pletiva predobrađenih plazmom, najveću vrijednost ima CO\_1 (O<sub>2</sub>, 500 W, 2 min, protok 50 %, 0,25-0,46 mbar) i to dE = 6,99. Gledajući razlike u boji kod uzoraka prikazanih u tab. 13., prije pranja i nakon pranja uočeno je da najveću razliku prema CIE jednadžbi ima uzorak pletiva iz viskoznih vlakana i to nakon pranja. Ako se promatraju razlike u boji izmjerene kod svih uzoraka nakon pranja prema CIE sustavu definiranja, uočavamo porast vrijednosti i to najviše kod neobrađenih uzoraka i uzoraka pletiva koji su predobrađeni argonovom plazmom. Iz takovih rezultata proizlazi zaključak da je predobrada argonovom plazmom imala najpozitivniji utjecaj na promjenu ukupne razlike u boji.



## **7. Zaključci**

Prema provedenoj raspravi rezultata prikazanih u t. 6. doneseni su sljedeći zaključci:

- ❖ Dobiveni rezultati pokazuju pozitivan utjecaj predobrade plazmom uz plinove kisik i argon na poboljšanje ukupne pokrivenosti i postojanosti boje na površini supstrata, zbog fizikalnih promjena (nagrizanje i ablacija površine) na razini morfologije; kvasivost i hidrofilnost površine je povećana nakon predobrada, posebno kod uzoraka pletiva od pamučnih vlakana.
- ❖ Predobrada kisikovom i argonovom plazmom ima pozitivan utjecaj na sposobnost digitalnog tiska, posebno na uzorke pamučnog pletiva pri čemu plazma omogućava bolju adsorpciju pigmentne paste nanese digitalnim ink jet tiskom.
- ❖ Plazma sigurno doprinosi boljoj i jednoličnijom raspodjeli pigmentne disperzije oko samog vlakna uz zadržavanje vidljive specifične morfologije vlakana, a koja doprinosi boljoj postojanosti i pokrivenosti pigmenta po površini.
- ❖ Općenito se može zaključiti da predobrada argonovom plazmom povoljnije utječe na raspodjelu i pokrivenost digitalnog tiska kod ispitivanih uzoraka pletiva iz celuloznih vlakana što se očituje u prirodi plina i mehanizmu njegovog djelovanja na promjene površine vlakana.
- ❖ Rezultati pokazuju značajne razlike u spektralnim karakteristikama boje usporedbom predobrađenih i neobrađenih uzoraka, te prije i nakon procesa pranja.
- ❖ Jedan od razloga tako dobivenih rezultata je taj da predobrada plazmom omogućava bolju (dublju) ugradnju polimernog filma unutar strukture pletiva (time i na razini samog vlakna) što dodatno omogućava više čvršćih i stabilnih veza pigmenta sa vlaknastim supstratom, i povećava aktivnu površinu za vezanje pigmenta.
- ❖ Nakon predobrade kisikovom plazmom dubina obojenja i postojanosti digitalnog otiska, znatno je bolja u odnosu na neobrađeni pamučni uzorak, ali i uzorak predobrađen argonovom plazmom. Uspoređivajući uzorke prije i nakon pranja (neobrađene i

predobrađene plazmama), svi uzorci nakon pranja imaju veću dubinu obojenja i zadržavaju postojanosti.

- ❖ Uzorci pletiva iz viskoznih vlakana pokazuju smanjenu postojanost boje i dubinu obojenja nakon predobrada plazmom, te sličan trend ali nejednoznačan uočen je i kod ostalih uzoraka pletiva od umjetnih celuloznih vlakana. Uzorak pletiva iz viskoznih vlakana (air jet pređa) pokazuje najveći porast K/S vrijednosti nakon obrada plazmom.
- ❖ Nakon pranja uzorci zadržavaju isti trend uz nešto niže vrijednosti, ali je vidljivo da je plazma osigurala kemijsku i fizikalnu promjenu funkcionalnih skupina i doprinijela stabilnosti povećanja dubine otiska nakon predobrada.
- ❖ Rezultati uzoraka pletiva iz mikromodalnih vlakana pokazuju veću postojanost i dubinu obojenja (crvene boje) nakon predobrade argonovom plazmom koja se nakon pranja povećava.
- ❖ Općenito se može donijeti zaključak da kod svih uzoraka pletiva plazma ne utječe značajno na promjene makrostrukture pletiva, te se ne uočava bitnija razlika otpornosti na habanje u ovisnosti o vrsti pređe (prstenasta, air-jet i siro), i kod svih uzoraka se postepeno lagano smanjuje s porastom broja ciklusa habanja.
- Ovakva razmatranja su značajna s aspekta primjene digitalnog ink jet tekstilnog tiska, zbog specifičnosti i kompleksnosti tekstilnih trodimenzionalnih struktura kao pogodnog supstrata za tisak.

## **8. LITERATURA**

- [1] Shishoo, R.: Plasma technologies for textiles, Published by Woodhead Publishing Limited in association with Textile Institute, Abington Hall, Abington, (2007) Cambridge, England
- [2] Hamerli, P.: Plasma aminofunctionalisation of polymeric membrane surfaces for tissue engineering applications, Dissertation (2004), Univesity of Veszprem.
- [3] <https://www.plasma.com/en/plasmatechnik/introduction-to-plasma/>, 01.09.2019.
- [4] Ercegović Ražić, S.: Ciljana modifikacija svojstava tekstilnih materijala primjenom plazme i metalnih spojeva, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, 2010 godine.
- [5] Čunko, R. & Ercegović Ražić, S.: Use of plasma Technology for modification of textiles, Annual 2010/2011 of the Croatian Academy of Engineering, 199-212.
- [6] Ercegović Ražić, S. & Čunko, R.: Modifikacija svojstava tekstilija primjenom plazme, Tekstil 58 (2009) 3, 55-74.
- [7] Hegemann, D.: Plasma polymerization and its applications in textiles, Indian Journal of Fibre&Textile Resarch 31, 99-115, (2006).
- [8] Chi-wai Kan: A Novel Green Treatment for Textiles, Sustainability: Contributions through Science and Technology (2014), London
- [9] Nasadil P. & Benešovský P. ; Plasa in textile treatment, Chem. Listy 102, sl 1486 – sl 1489 (2008)
- [10] Jelić J.: Modifikacija svojstva vune primjenom hladne nisko tlačne plazme, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno tehnološki fakultet, (2016)
- [11] Peran, J.: Antimikrobna učinkovitost umjetnih celuloznih materijala postignuta modifikacijom površine plazmom i organosilikonskim/Ag spojevima; Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno tehnološki fakultet, 2012. godine
- [12] Sparavigna, A.: Plasma treatment advantages for textiles, (2008), arXiv preprint arXiv:0801.3727.
- [13] Hossain, M. M.: Plasma technology for deposition and surface modification (Vol. 4), (2008), Logos Verlag Berlin GmbH.
- [14] Čihal I., Milković M., Kosić T.: Komparativna analiza direktnog i indirektnog digitalnog tiska na tekstil, Veleučilište u Varaždinu, Varaždin, 2015.
- [15] Majnarić I. , Leskovec T.: Ink-jet tisak (jučer, danas, sutra), Grafički fakultet, Sveučilište u Zgarebu, 2016.
- [16] Ujiie H.: Digital printing of textiles, The Textile Institute, Cambridge England, 2006.

- [17] C.W. Kan & C.W.M. Yuen: Digital Ink-jet Printing on Textiles, Institute of Textiles and Clothing, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong, China, RJTA Vol. 16 No. 2 2012
- [18] Tawiah B., Ebenzer H., Asinyo B.: The Chemistry of inkjet inks for digital textile printing, Key Laboratory of Eco-Textiles, Jiangnan University, Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu, China 1, 2, 3 Department of Industrial Art (Textiles), Kwame Nkrumah University of Science and Technology, PMB - Kumasi, Ghana
- [19] Ujiie H.: Digital Inkjet Fabric Printing, Director of the Center for Excellence of Digital Ink Jet Printing for Textiles at Philadelphia University
- [20] <https://www.spgprints.com/digital-textile-printing> , pristupljeno 01.08.2019.
- [21] Moltchanova J.: Digital Textile Printing,Helsinki Metropolia University of Applied Sciences,23.June 2011.
- [22] Ding Y.,Shamey R.,Chapman L,,: Pretreatment effects on pigment-based textileinkjet printing, Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education, Donghua University,Shanghai, China
- [23] Gupta, S. ; Inkjet printing-A revolutionary ecofriendly technique for textile printing, NISCAIR-CSIR, India, 2001.
- [24]Daplyn S. , Lin L. ; Evaluation of pigmented ink formulations for jet printing onto textile fabrics", Pigment & Resin Technology, Vol. 32 No. 5, pp. 307-318.
- [25] Heungsup P. , Wallace W.: Image Quality of InkJet Printing on Polyester Fabrics,Textile Research Journal, Volume: 76 issue: 9, pp. 720-728 (2012.)
- [26] Clarke S.: Textile Design , Laurence King, London 2011
- [27] Hudd A.: Inkjet Printing Technologies, Published by World Scientfie Publishing Co. Pte. Ltd., 2010.
- [28] Hutchings I. M.,Graham M.: Inkjet technology, Inkjet Research Centre,Institute for Manufacturing, Universty of Cambridge, United Kingdom
- [29]Moser L.:ITMA 2003. Rewiev, Textile Printing, College of Textiles, NSU
- [30] Agrawal, P., Brinks, G.J., Gooijer, H.: Functional Inkjet Printing On Textiles : Challenges and Opportunities, Saxion University of Applied Sciences, 2012.
- [31]Heungsup P.: Evaluation of Image Quality of Inkjet printing on the Spun Polyester Fabrics, Dept. Of Textile Fiber Engineering Pusan National University Busan, 609-735, Republic of Korea

- [32] Hitoshi U. ; Textile Design Education in Digital Inkjet Fabric Printing, NIP & Digital Fabrication Conference, 2002 International Conference on Digital Printing Technologies. 427., pp. 254-257 (4),2002.
- [33] Tyler D.J. ; Digital printing technology for textiles and apparel, Manchester Metropolitan University, UK, 2014.
- [34] Sirringhaus H., Shimoda T.: Inkjet Printing , [www.mrs.org/publications/bulletin](http://www.mrs.org/publications/bulletin)
- [35] Kan C.,Yuen C.,Tsoi W.: Using atmospheric pressure plasma for enhancing the deposition of printing paste on cotton fabric for digital ink-jet printing, Cellulose,June 2011, Volume 18, Issue 3, pp 827–839
- [36] Fang K.,Wang S.,Tian A.: Inkjet Printing Effects of Pigment Inks on Silk Fabrics Surface-Modified with O<sub>2</sub> Plasma,Key Laboratory of Eco-Textiles of Ministry of Education, Yiangang Universty, Wuxi, 214122, China,2007.
- [37] Fang K.,Zhang C.: Surface physical-morphological and chemical changes leading to performance enhancement of atmosperihc pressure plasma treated polyester fabrics for inkjet printing, Laboratory of Fiber Materials and Modern Textiles, China, 2009.
- [38]Zhanga C., Fangab K.:Surface modification of polyester fabrics for inkjet printing with atmospheric-pressure air/Ar plasma, Key Laboratory for Eco-Textiles Ministry of Education, College of Textiles and Clothing, Jiangnan University, 2009.
- [39] C.W. Kan, C.W.M. Yuen, W.Y. Tsoi, C.K. Chan: Ink-jet printing for Plasma-treated Cotton Fabric with Biomaterial, ASEAN Journal of Chemical Engineering, vol. 11 no.1 (2011).
- [40] Ercegović Ražić, S., Čunko, R., Svetličić, V., Šegota, S.: Application of AFM for identification of fibre surface changes after plasma treatments, Materials Technology 26 (3), pp. 146-152 (2012.)

## PRILOZI

### Prilog 1.

Određivanje otpornosti na habanje plošnog tekstila metodom po Martindaleu: Određivanje gubitka mase prema ISO 12947-3:1998.

Tablica 1. Promjena mase na pletivima od pamučnih vlakana

Broj ciklusa	ONH	OH1	OH4	OHA	OH1
0	0,2473	0,2468	0,2487	0,2355	0,2473
100	0,2456	0,2467	0,2469	0,2339	0,247
$\Delta m$	<b>-0,69%</b>	<b>-0,04%</b>	<b>-0,72%</b>	<b>-0,68%</b>	<b>-0,12%</b>
250	0,2448	0,2457	0,2468	0,2331	0,2469
$\Delta m$	<b>-1,01%</b>	<b>-0,45%</b>	<b>-0,76%</b>	<b>-1,02%</b>	<b>-0,16%</b>
500	0,2438	0,2451	0,2456	0,2325	0,2454
$\Delta m$	<b>-1,42%</b>	<b>-0,69%</b>	<b>-1,25%</b>	<b>-1,27%</b>	<b>-0,77%</b>
750	0,2422	0,245	0,2451	0,2322	0,245
$\Delta m$	<b>-2,06%</b>	<b>-0,73%</b>	<b>-1,45%</b>	<b>-1,40%</b>	<b>-0,93%</b>
1000 ciklusa	0,2418	0,2441	0,2447	0,2317	0,247
$\Delta m$	<b>-2,22%</b>	<b>-1,09%</b>	<b>-1,61%</b>	<b>-1,61%</b>	<b>-0,12%</b>

Tablica 2. Promjena mase na pletivima od viskoznih (siro) vlakana

Broj ciklusa	1N	1H	1AH
0	0,2451	0,2655	0,2505
100	0,2453	0,2658	0,2505
$\Delta m$	<b>0,08%</b>	<b>0,11%</b>	<b>0,00%</b>
250	0,2447	0,2658	0,2503
$\Delta m$	<b>-0,16%</b>	<b>0,11%</b>	<b>-0,08%</b>
500	0,2442	0,265	0,2496
$\Delta m$	<b>-0,37%</b>	<b>-0,19%</b>	<b>-0,36%</b>
750	0,2444	0,2657	0,2504
$\Delta m$	<b>-0,29%</b>	<b>0,08%</b>	<b>-0,04%</b>
1000 ciklusa	0,2451	0,2662	0,2502
$\Delta m$	<b>0,00%</b>	<b>0,26%</b>	<b>-0,12%</b>

Tablica 3. Promjena mase na pletivima od viskoznih (prstenasta) vlakana

Broj ciklusa	2N	2H	2AH
0	0,2357	0,2416	0,2374
100	0,2353	0,2410	0,2374
$\Delta m$	<b>-0,17%</b>	<b>-0,25%</b>	<b>0,00%</b>
250	0,2353	0,241	0,2368
$\Delta m$	<b>-0,17%</b>	<b>-0,25%</b>	<b>-0,25%</b>
500	0,2353	0,241	0,2369
$\Delta m$	<b>-0,17%</b>	<b>-0,25%</b>	<b>-0,21%</b>
750	0,2349	0,2422	0,2367
$\Delta m$	<b>-0,34%</b>	<b>0,25%</b>	<b>-0,29%</b>
1000 ciklusa	0,2358	0,2422	0,2363
$\Delta m$	<b>0,04%</b>	<b>0,25%</b>	<b>-0,46%</b>

Tablica 4. . Promjena mase na pletivima od liocelnih vlakana

Broj ciklusa	3N	3H	3AH
0	0,2274	0,1965	0,2369
100	0,2274	0,1965	0,2369
$\Delta m$	<b>0,00%</b>	<b>0,00%</b>	<b>0,00%</b>
250	0,2276	0,2245	0,2366
$\Delta m$	<b>0,09%</b>	<b>14,25%</b>	<b>-0,13%</b>
500	0,2272	0,2246	0,2354
$\Delta m$	<b>-0,09%</b>	<b>14,30%</b>	<b>-0,63%</b>
750	0,2274	0,2244	0,2351
$\Delta m$	<b>0,00%</b>	<b>14,20%</b>	<b>-0,76%</b>
1000 ciklusa	0,2263	0,2248	0,2356
$\Delta m$	<b>-0,48%</b>	<b>14,40%</b>	<b>-0,55%</b>

Tablica 4. . Promjena mase na pletivima od mikromodalnih vlakana

Broj ciklusa	4N	4H	4AH
0	0,1968	0,2401	0,2004
100	0,1968	0,2397	0,1998
$\Delta m$	<b>0,00%</b>	<b>-0,17%</b>	<b>-0,30%</b>
250	0,197	0,2393	0,1995
$\Delta m$	<b>0,10%</b>	<b>-0,33%</b>	<b>-0,45%</b>
500	0,1962	0,2025	0,1989
$\Delta m$	<b>-0,30%</b>	<b>-15,66%</b>	<b>-0,75%</b>
750	0,1964	0,2008	0,1983
$\Delta m$	<b>-0,20%</b>	<b>-16,37%</b>	<b>-1,05%</b>
1000 ciklusa	0,1953	0,2002	0,1977
$\Delta m$	<b>-0,76%</b>	<b>-16,62%</b>	<b>-1,35%</b>

Tablica 5. Promjena mase na pletivima od viskoznih (air-jet) vlakana

Broj ciklusa	5N	5H	5AH
0	0,1985	0,1963	0,1966
100	0,1978	0,1958	0,1959
$\Delta m$	<b>-0,35%</b>	<b>-0,25%</b>	<b>-0,36%</b>
250	0,197	0,1918	0,1952
$\Delta m$	<b>-0,76%</b>	<b>-2,29%</b>	<b>-0,71%</b>
500	0,1964	0,194	0,1945
$\Delta m$	<b>-1,06%</b>	<b>-1,17%</b>	<b>-1,07%</b>
750	0,1953	0,1938	0,1985
$\Delta m$	<b>-1,61%</b>	<b>-1,27%</b>	<b>0,97%</b>
1000 ciklusa	0,1943	0,1933	0,1973
$\Delta m$	<b>-2,12%</b>	<b>-1,53%</b>	<b>0,36%</b>

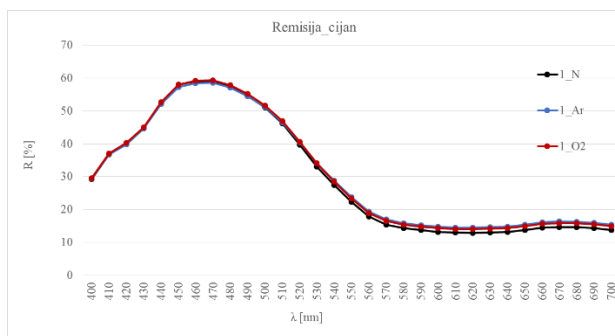


Tablica 6. Promjena mase na pletivima od modalnih vlakana

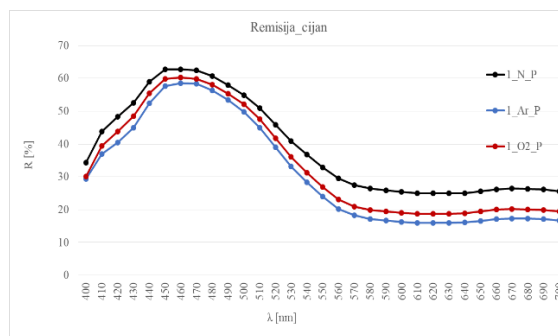
Broj ciklusa		6N	6H	6AH
0		0,197	0,2035	0,2166
100		0,1962	0,2032	0,2157
	$\Delta m$	<b>-0,41%</b>	<b>-0,15%</b>	<b>-0,42%</b>
250		0,1957	0,2027	0,2143
	$\Delta m$	<b>-0,66%</b>	<b>-0,39%</b>	<b>-1,06%</b>
500		0,1945	0,2016	0,2197
	$\Delta m$	<b>-1,27%</b>	<b>-0,93%</b>	<b>1,43%</b>
750		0,1933	0,1933	0,2122
	$\Delta m$	<b>-1,88%</b>	<b>-5,01%</b>	<b>-2,03%</b>
1000 ciklusa		0,1929	0,1987	0,2112
	$\Delta m$	<b>-2,08%</b>	<b>-2,36%</b>	<b>-2,49%</b>

## Prilog 2.

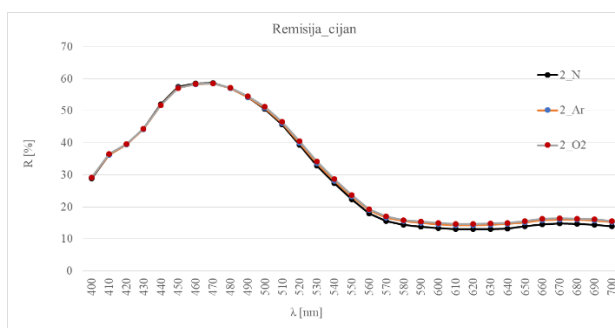
Grafički prikazi remisija uzoraka pletiva uz max  $\lambda$  [nm]



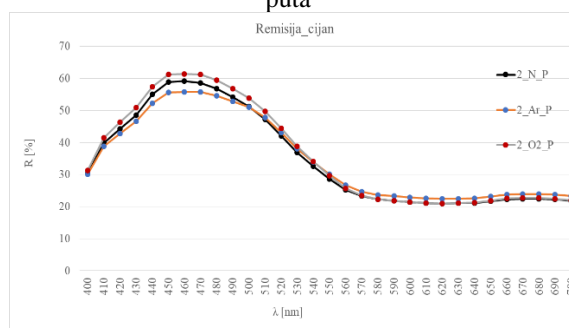
a) Pletivo iz viskoznih vlakana (siro), neopran



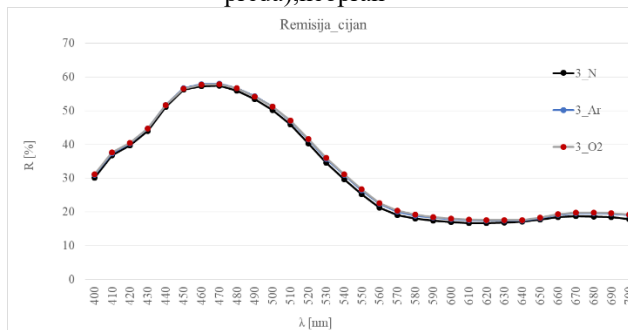
a1) Pletivo iz viskoznih vlakana (siro), oprano 3x puta



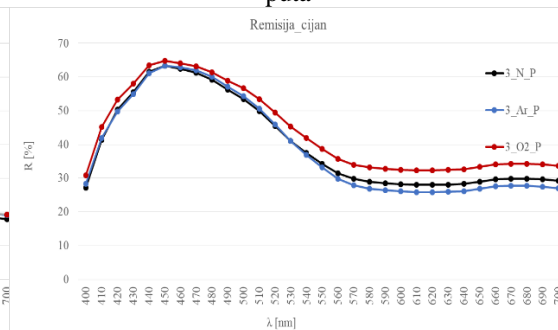
b) Pletivo iz viskoznih vlakana (prstenasta pređa), neopran



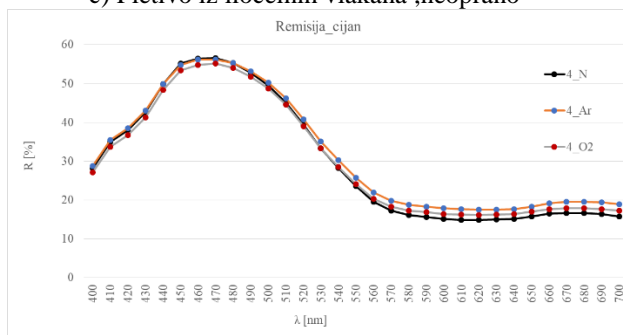
b1) Pletivo iz viskoznih vlakana (prstenasta pređa), oprano 3x puta



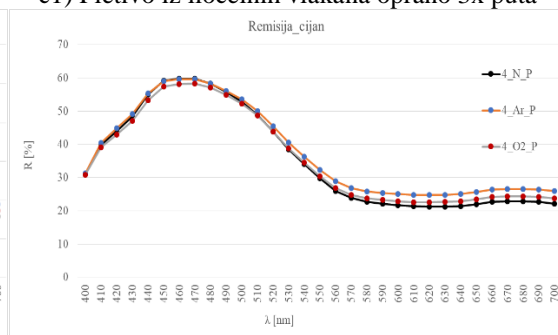
c) Pletivo iz liocelnih vlakana, neoprano



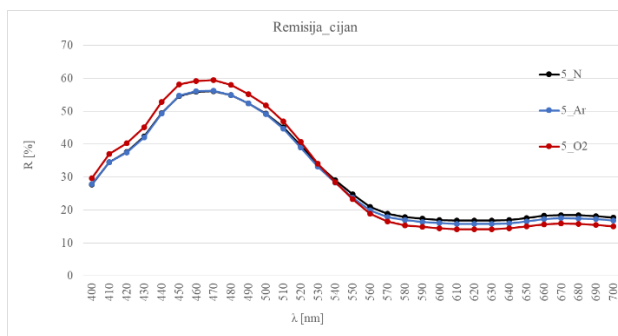
c1) Pletivo iz liocelnih vlakana, oprano 3x puta



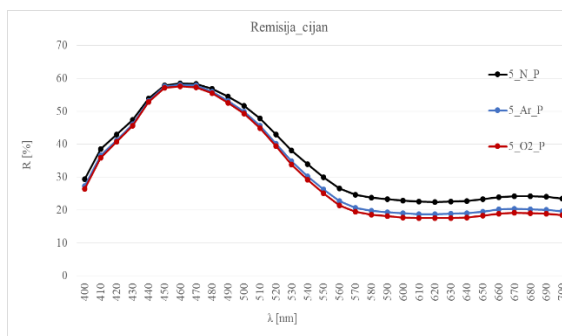
d) Pletivo iz mikromodalnih vlakana, neoprano



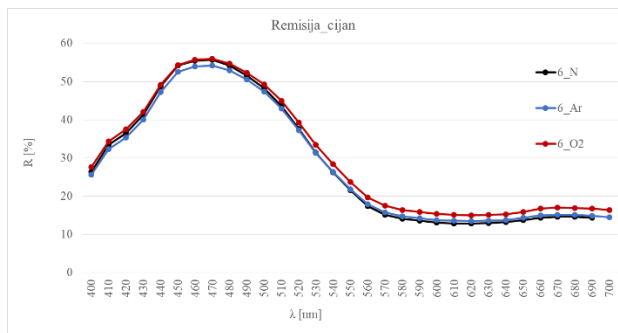
d1) Pletivo iz mikromodalnih vlakana, oprano 3x puta



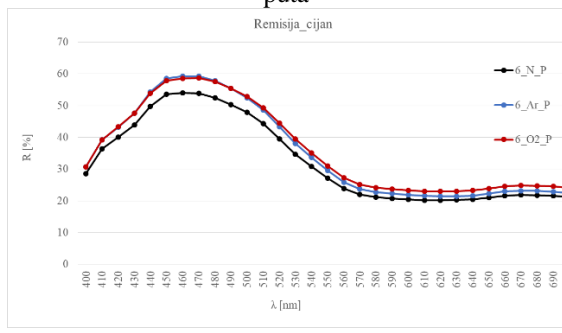
e) Pletivo iz viskoznih vlakana (air-jet),neoprano



e1) Pletivo iz viskoznih vlakana (air-jet),oprano 3x puta



f) Pletivo iz modalnih vlakana neoprano



f1) Pletivo iz modalnih vlakana,oprano 3x puta